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

> Серия «Экология» Издается с 1989 г. Выпуск 102

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

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

ЦИНК

Аналитический обзор

Новосибирск, 2014

ББК 26.326

Путилина, В. С. Сорбционные процессы при загрязнении подземных вод тяжелыми металлами и радиоактивными элементами. Цинк = Sorption when groundwater contaminating by heavy metals and radioactive elements. Zinc : аналит. обзор / В. С. Путилина, И. В. Галицкая, Т. И. Юганова ; Федер. гос. бюджет. учреждение науки Гос. публич. науч.-техн. б-ка Сиб. отд-ния Рос. акад. наук, Федер. гос. бюджет. учреждение науки Ин-т геоэкологии им. Е. М. Сергеева Рос. акад. наук. – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2014. – 99 с. – (Сер. Экология. Вып. 102).

ISBN 978-5-94560-252-6

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

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

The fourth 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 zinc. The adsorption of heavy metal by soils has importance in determining of metal movement within the soil profile and their availability to the plant. Mechanisms of zinc retention and the effect of soil pH, macrocations, organic and inorganic ligands are of interest in this issue. Disposal of wastes such as municipal compost, waste incinerator slag and sewage sludge is a significant source of Zn application to land. One of the practical problems of this issue is to obtain information for the modeling of zinc behavior in «water – rock» interaction and contamination of aquifer. It is then important to assess what specific factors are relevant in leaching behavior Zn. The review will be useful for professionals modelling processes of heavy metalscontamination in aquifer.

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

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

ISBN 978-5-94560-252-6 © Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Государственная публичная научно-техническая библиотека Сибирского отделения Российской академии наук (ГПНТБ СО РАН), 2014

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» [7, 13]. 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 (комплексообразование и осаждение) и биологических барьеров [8–9]. Исследования многих загрязненных природных систем показали, что адсорбция / десорбция – один из наиболее значимых геохимических процессов, влияющих на миграцию неорганических загрязнителей [6, 10–12].

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.

Предыдущие выпуски серии были посвящены кадмию, меди и стронцию. В настоящем выпуске рассматриваются особенности сорбционного поведения цинка. Знание химических форм тяжелых металлов, растворенных или связанных с макрочастицами и коллоидами, важно для оценки их бионакопления, подвижности и химической реактивности в почвах и отложениях. Цинк относится к числу активных микроэлементов, влияющих на рост и нормальное развитие организмов, и многие соединения его токсичны, прежде всего с сульфат- и хлорид-ионами. Цинк попадает в природные воды в результате разрушения и растворения горных пород и минералов (сфалерит, цинкит, госларит, смитсонит, каламин), а также со сточными водами горно-обогатительных комбинатов и гальванических цехов, производств пергаментной бумаги, минеральных красок, вискозного волокна и др.

Концентрации следовых и токсичных металлов в почвенных растворах формируются на основе процессов адсорбции / десорбции либо осаждения / растворения. Цинк легко адсорбируется, и его состояние в системе «вода – порода» контролируется совместным равновесием нескольких конкурирующих реакций: поверхностного обмена, специфического связывания, проникновения в кристаллическую матрицу, реакций осаждения и процессов, ведущих к десорбции ионов, связанных с поверхностью поглотителя или расположенных внутри матрицы.

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.
- 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.
- Путилина, В. С. Адсорбция тяжелых металлов почвами и горными породами. Характеристики сорбента, условия, параметры и механизмы адсорбции : аналит. обзор / В. С. Путилина, И. В. Галицкая, Т. И. Юганова ; ГПНТБ СО РАН ; ИГЭ РАН. – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2009. – 155 с. – (Сер. Экология. Вып. 90).
- Davis, J. A. Approaches to surface complexation modeling of Uranium(VI) adsorption on aquifer sediments / J. A. Davis, D. E. Meece, M. Kohler, G. P. Curtis // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2004. – Vol. 68, N 18. – P. 3621–3641.
- Flyhammar, P. Estimation of heavy metal transformations in municipal solid waste // The Sci. of the Total Environ. – 1997. – Vol. 198, N 2. – P.123–133.
- Förstner, U. Geochemical processes in landfills / U. Förstner, M. Kersten, R. Wienberg // The Landfill-reactor or Final Storage / P. Baccini (ed.). Berlin et al. : Springer Verlag, 1989. – P. 39–80.

- Förstner, U. Non-linear release of metals from aquatic sediments // Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments: Risk Assessment of Delayed and Non-Linear Responses / W. Salomons, W. M. Stigiliani (eds). – Berlin et al. : Springer, 1995. – P. 247–307.
- Goldberg, S. Adsorption-desorption processes in subsurface reactive transport modeling / S. Goldberg, L. J. Criscenti, D. R. Turner, J. A. Davis, K. J. Cantrell // Vadose Zone J. – 2007. – Vol. 6, N 3. – P. 407–435.
- Kent, D. B. Modeling the influence of variable pH on the transport of zinc in a contaminated aquifer using semiempirical surface complexation models / D. B. Kent, R. H. Abrams, J. A. Davis, J. A. Coston, D. R. LeBlanc // Water Resources Research. – 2000. – Vol. 36, N 12. – P. 3411–3425.
- Kohler, M. Methods for estimating adsorbed uranium(VI) and distribution coefficients of contaminated sediments / M. Kohler, G. P. Curtis, D. E. Meece, J. A. Davis // Environ. Sci. & Technol. 2004. Vol. 38, N 1. P. 240–247.
- Stigiliani, W. M. Chemical time bombs: definition, concepts, and examples: executive report 16 / International Institute for Applied Systems Analysis. Laxenburg, Austria, 1991. 23 p. URL: http://www.iiasa.ac.at/Admin/PUB/Documents/ER-91-016.pdf

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.

Таблица 1.1

Обозначение	Название	Тип единицы измерения
Переменные	и параметры уравнений адсорбці	чи
С	Равновесная концентрация компонента в жидкой фазе	(масса компонента) × (объем раствора) ⁻¹
<i>q</i>	Содержание компонента в твердой фазе	(масса компонента) × (масса твердой фазы) ⁻¹
K _d	Коэффициент распределения	(объем раствора) × (масса твердой фазы) ⁻¹
Q _{max}	Предельная сорбционная ем- кость твердой фазы, емкость монослоя Ленгмюра	(масса компонента) × (масса твердой фазы) ⁻¹
K _L	Коэффициент Ленгмюра	(объем раствора) \times (масса компонента) ^{-1}
K _F	Коэффициент адсорбции Фрейндлиха	(объем раствора) ^{$1/n$} × (масса твердой фазы) ^{-1} × (масса ком- понента) ^{$1-1/n$} или упрощенно (объем раствора) × (масса твердой фазы) ^{-1}
1/ <i>n</i>	Показатель степени в уравне- нии Фрейндлиха	б/р
Характерист	пики водной и твердой фаз	
Ι	Ионная сила раствора	моль л ⁻¹

Принятые обозначения

Окончание табл. 1.1

Обозначение	Название	Тип единицы измерения						
ЕКО	Емкость катионного обмена, катионообменная способность поверхности твердой фазы	моль × (масса твердой фазы) ⁻¹						
Термины статистики (анализ корреляций, уравнения регрессии)								
Обозначение	Название, пояснение							
Ν	Объем выборки (набора данных): переменной	число значений независимой						
r	Коэффициент корреляции; $0 \le r \le$ переменных между собой: r = 1 – полная зависимость, r = 0 – нет зависимости (корр	 мера линейной зависимости еляции) 						
R	Коэффициент множественный ко зует точность подгонки уравнени ние объясняет долю <i>R</i> ² (коэффиц сти переменных	Коэффициент множественный корреляции; $0 \le R \le 1$; характери- зует точность подгонки уравнения регрессии к данным: уравне- ние объясняет долю R^2 (коэффициент детерминации) изменчиво- сти переменных						
p	Уровень значимости; $0 \le p \le 1$; мера ненадежности корреляции (возможности ошибки ложной связи); характеризует репрезен- тативность выборки, т. е. правомерность переноса результата на другие объекты							
	p = 0 - абсолютная значимост	Ъ						
*	При значении коэффициента кор значимости <i>p</i> < 0,05	реляции обозначает уровень						
**	Уровень значимости <i>p</i> < 0,01							
Вещества, м	атериалы							
Обозначение	Назв	ание						
OB	Органическое вещество							
POB	Растворенное органическое веще	ство						
РОУ	Растворенный органический угле	род						
ГК	Гуминовая кислота							
ФК	Фульвокислота							
ЭДТА	Этилендиаминтетрауксусная кис.	пота						
ДТПА	Диэтилентриаминпентауксусная кислота							
HTA	Нитрилотриуксусная кислота	Нитрилотриуксусная кислота						
OCB	Осадок сточных вод							

1.2. Классификация изотерм адсорбции по Джайлсу

Классификация форм изотермы адсорбции предложена в 1960 г. Ч. Джайлсом [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 [79].



Рис. 1.1. Классификация форм изотерм сорбции (q от с) по Джайлсу [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)

$$q = \frac{K_{\rm L}Q_{\rm max}c}{1+K_{\rm L}c} = Q_{\rm max}(1-\frac{1}{1+K_{\rm L}c})$$
(1.1)

или в линейной форме

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

• изотерма Фрейндлиха (тип Н или S, возрастает неограниченно)

$$q = K_{\rm F} c^{1/n} \tag{1.3}$$

или в линейной форме

$$\log q = \log K_{\rm F} + 1/n \log c; \tag{1.4}$$

• изотерма Генри, или линейная изотерма (тип С)

$$q = K_{\rm d} c , \qquad (1.5)$$

где q – количество компонента, адсорбированное твердой фазой, отнесенное к ее массе; c – равновесная концентрация компонента в растворе; $K_{\rm L}$ – эмпирический коэффициент адсорбции, или коэффициент Ленгмюра, характеризующий прочность связи между элементом и сорбционными участками и энергию их взаимодействия; $Q_{\rm max}$ – максимум адсорбции, или емкость монослоя Ленгмюра; $K_{\rm d}$ – коэффициент адсорбции Генри, или коэффициент распределения; $K_{\rm F}$ – 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 [10, 144]. 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 [18].

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 C), 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 $1/Q_{\text{max}}$, отсечка – $1/(K_LQ_{\text{max}})$. Для уравнения Фрейндлиха наклон равен 1/n, отсечка – $\log K_F$. Если одно уравнение для всего диапазона данных подобрать не удается, 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. ОСНОВНЫЕ МЕХАНИЗМЫ И МОДЕЛИ СОРБЦИИ ЦИНКА

2.1. Геохимические фракции цинка в различных поглотителях

В системе «вода – порода» разновидности металла могут находиться в форме минералов, в растворенном состоянии, либо быть адсорбированными твердой фазой посредством процессов хемосорбции или катионного обмена. Например, в работе [78] было показано, что при высоком содержании цинка (>600 мг кг⁻¹ поглотителя) в суглинистых почвах и отложениях с высоким уровнем загрязнения тяжелыми металлами наибольшая доля общего Zn была связана с оксидами железа, марганца, алюминия и с карбонатами (рис. 2.1). Аналогичные результаты были получены в работах [4, 5, 41, 99, 149]. В ряде исследований [56, 71, 99, 149] часть цинка, связанная с фракцией оксидов, составляла около 39%. Как правило, сорбционное взаимодействие ионов тяжелых металлов с оксигидроксидами железа и марганца сопровождается образованием поверхностных гидроксокомплексов [9, 46]. Величина сорбции зависит от энергии образования нейтрального гидроксокомплекса ($\Delta G_{r\kappa}$) и константы ионизации аквакатиона металла (р $K_{\rm r}$). Для сорбции цинка на гидроксиде железа $\Delta G_{\rm rk} = 59,5$ ккал моль⁻¹, $pK_r = 6.8$; сорбированное количество q = 0.99 мг-ат r^{-1} [9].



Рис. 2.1. Доли оперативно определенных геохимических фракций Zn в образцах почв и донных отложений [78]

Следующей по важности для адсорбции цинка была фракция карбонатов, с которой связывалось около 28% металла [78]. Было отмечено небольшое повышение содержания Zn в остаточной фракции, где цинк, вероятно, связан с силикатными минералами.

R. М. Нагтізоп с соавт. [71], изучавшие распределение Zn (100–574 мг кг⁻¹) в придорожных почвах и уличной пыли, нашли, что цинк в основном присутствовал в фазах карбонатов и оксидов, а также в органически связанной фазе. В речных отложениях (88–127 мг кг⁻¹) цинк распределялся, главным образом, между фазами Fe-оксидов и органической [148]. В слое природной глины цинк (140 мг кг⁻¹) присутствовал в фазах карбоната и органической [161]. Распределение тяжелых металлов в твердой фазе зависит от компонентов поглотителя, природы тяжелого металла и вариаций параметров жидкой фазы: pH, ионной силы, температуры и окислительно-восстановительного потенциала [163].

2.2. Подбор уравнения изотермы и использование его параметров для анализа механизмов сорбции

В большинстве случаев адсорбция цинка соответствует модели Фрейндлиха, где для нескольких (двух-трех) диапазонов концентраций используются уравнения с различным показателем степени 1/*n*. В работах [154] в диапазоне концентраций 0,08–0,8 мг π^{-1} и [140] в диапазоне 10–130 мкмоль π^{-1} было применено уравнение Ленгмюра. Но в [97] это уравнение можно было использовать только для низких концентраций цинка – до 1,2–2 ppm, а далее до 84–840 ppm было использовано уравнение Фрейндлиха.

Попытка применить уравнение Ленгмюра обычно оправдывается желанием найти максимум адсорбции. При низких концентрациях графики Ленгмюра и Фрейндлиха подобны, и во многих случаях такая попытка удается. По подогнанному уравнению рассчитывается искомый максимум, даже если отсутствуют данные по высоким концентрациям. Однако по мере получения таких данных часто оказывается, что искомый «максимум» отодвигается все выше, т. е. применимо только уравнение Фрейндлиха с показателем 1/n < 1, которое соответствует многообразию типов сорбционных участков неоднородного поглотителя. Разумеется, при достаточно высоких концентрациях происходит насыщение, так как участки, действовавшие в начале и середине диапазона, заполнятся, и доступных типов участков останется немного. Тогда вновь будет применимо уравнение Ленгмюра.

Изучение адсорбции Zn в четырех кислых почвах на двух глубинах (горизонт A – от 0 до 15 см, а горизонт B2t – там, где он встретился в профиле) при концентрации металла от 2 до 28 ppm в виде ZnSO₄ · 7H₂O показало хорошее соответствие изотермам Ленгмюра (уравнение 1.2, табл. 2.1) [135]. Две линейных части графика представляют две различных

совокупности типов адсорбционных участков (рис. 2.2). Вероятно, вблизи перелома изменялся состав участков и механизм адсорбции. Некоторые авторы [36, 67, 97] также выделяли два различных механизма адсорбции для цинка, объясняя это влиянием присутствующих в почвах адсорбентов с различным сродством, например, органического вещества и оксидов железа и алюминия.

Для песчаного суглинка Cecil и илистого суглинка Decatur (А-горизонт) наклоны кривых части 1 отличаются незначительно, указывая, что эти почвы имеют близкую адсорбционную способность. Однако вторые части кривых существенно различаются. Для обоих горизонтов Cecil части 2 соответствовали близкой адсорбционной способности, поскольку линии почти параллельны. Для Norfolk горизонты A и B2t показали существенные различия в адсорбционной способности (рис. 2.2, табл. 2.1).

Значения $K_{\rm L}$ были выше для части 1, тогда как значения $Q_{\rm max}$ выше для части 2. Таким образом, при низких концентрациях металла действуют участки с более высокой энергией связи, но меньшей адсорбционной емкостью, а при высоких концентрациях – в основном участки с меньшей энергией связи, но с большой адсорбционной емкостью.

Значения $K_{\rm L}$ в общем выше для горизонтов A, чем для B2t; однако $Q_{\rm max}$ выше для B2t-горизонтов. Можно предположить, что поскольку A-горизонты имели высокое содержание органического вещества, а B2t-горизонты – высокое содержание глины, OB было важно для энергии связи, а глина – для адсорбционной способности. Однако предположение о высокой адсорбционной способности глины сомнительно, поскольку различие в значениях $Q_{\rm max}$ между горизонтами не всегда значимо. Твердые фазы с более высоким содержанием глины или OB имеют более высокую адсорбционную способность и бо́льшую энергию связи для Zn, чем песчаные почвы с низким содержанием OB [135].

Между типами поглотителя наблюдались бо́льшие различия в адсорбции Zn, чем между глубинами. При низких значениях pH адсорбция цинка снижалась сильнее для песчаных почв, чем для почв с высоким содержанием коллоидного материала [135]. При pH 8 все почвы в пределах каждой глубины сорбировали близкие количества Zn, указывая, что в этих условиях цинк, вероятно, химически осаждался (рис. 2.3). Однако осаждение – не главный механизм удерживания Zn в почвах и породах из-за относительно высокой растворимости соединений цинка [78].

При концентрациях цинка $3,1 \times 10^{-5}-5,7 \times 10^{-3}$ моль π^{-1} , или 2–380 ppm его сорбция описывалась только уравнением Фрейндлиха [100], т. е. спектр действующих адсорбционных участков был значительно шире. На рис. 2.4 показаны подогнанные изотермы Фрейндлиха (в линейной форме уравнения 1.4) для суглинка Solano, глинистого суглинка Butano, глины (монтмориллонит) Willows и илисто-глинистого суглинка Balcom (табл. 2.2) при концентрациях Zn от 5 до 375 мкг мл⁻¹ (глубина 0–25 см).

Таблица 2.1

Коэффициенты уравнений Ленгмюра, описывающих две части изотермы адсорбции Zn для четырех почв на двух глубинах [135]

Почва	Почва Литология		ционная сть, мг г ⁻¹	Значимость различий между	Энергия связи, ppm ⁻¹		Значимость различий между
		$Q_{\max 1}^{(1)}$	$Q_{\max 2}$	частями 1 и 2	$K_{\rm L1}$	K_{L2}	частями 1 и 2
А-горизонт ⁽²⁾							
Decatur	Илистый суглинок	0,43 ^{a (3)}	2,54 ^a	**	7,94 ^{** a}	0,031 в	**
Cecil	Песчаный суглинок	0,43 ^{** a}	1,46 ⁶	**	6,04 ^{** б}	0,032 ^{** б}	**
Norfolk	Глинистый песок	0,29 ^{* б}	0,71 ^{* в}	Н. З.	1,06 ^{** r}	0,065 ^{** a}	Н. З.
Leefield	Глинистый песок	0,24 ^{** в}	0,73 ^в	Н. З.	1,70 ^{* в}	0,051 ^a	**
B2t-горизонт							
Decatur	Илисто-глинистый суглинок	0,45 ^a	2,60 ^a	**	4,09 ⁶	0,027 ^б	**
Cecil	Глина	0,36 ⁶	1,75 ⁶	**	1,98 в	0,013 в	**
Norfolk	Суглинок	0,38 ⁶	1,17 ^{бв}	**	4,22 ^a	0,041 ^a	**
Leefield	Суглинок	0,34 ^в	0,51 в	н. з.	0,84 ^г	0,184 ^a	Н. З.

⁽¹⁾Индексы 1 и 2 относятся к частям 1 и 2, соответственно.
 ⁽²⁾Значения для А-горизонта соответствуют глубинам в пределах одной почвенной колонки.
 ⁽³⁾Значения с одинаковой буквой (а-г) в пределах одного столбца и горизонта не различаются на уровне 5% (попарный *t*-тест).
 *, ** – уровень значимости (см. табл. 1.1).

н. з. – не значимо.

c/q, ppm / (мг г⁻¹ почвы)

c/q, ppm / (мг г⁻¹ почвы)



Рис. 2.2. Изотермы Ленгмюра для адсорбции Zn образцами А- и B2t-горизонтов Cecil и Norfolk и А-горизонта Decatur [135]



Рис. 2.3. Влияние pH на адсорбцию Zn образцами четырех почв из двух горизонтов (см. табл. 2.1) [135]



Рис. 2.4. Изотермы Фрейндлиха (в двойной логарифмической шкале) для сорбции Zn [100]

Таблица 2.2

Характеристики изученных почв [100]

Понра	Питология	pН	Песок,	Ил,	Глина,	а, ОВ, Общий		a, OB,	ЕКО,	Экстрагированные ионы, мкг г ⁻¹			
Почва	литология	пасты	%	%	%	%	углерод, %	мг-экв (100 г) ⁻¹	Zn	Cu	Fe	Mn	
Balcom	Илисто- глинистый суглинок	7,70	19,5	40,6	39,9	1,70	4,42	26,5	0,30	1,75	10,2	9,03	
Willows	Глина	6,57	3,3	23,5	73,2	3,09	0	44,7	1,11	7,94	105,8	38,2	
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	

Как показали полученные результаты (рис. 2.4), *при заданной концентрации* Zn различия между поглотителями в количествах сорбированного металла были, вероятно, связаны с влиянием pH. Конечные значения pH суспензий при заданной концентрации Zn следователи в порядке Balcom > Willows > Butano > Solano, соответствующем расположению кривых на рис. 2.4 [100].

Для каждой из девяти глинистых и песчаных почв New Mexico (США) адсорбция цинка в растворе CaCl₂ 0,01 моль π^{-1} также аппроксимировалась уравнениями Фрейндлиха (во всех случаях r > 0,98) [55]. Данные были близки к линейной форме этого уравнения при концентрации цинка до $\approx 0,04$ ppm. При более высокой концентрации графики резко отклонялись от первоначального направления, образуя линейные участки с другим наклоном (рис. 2.5). Диапазоны значений показателя 1/n составляли 0,84–1,04 для части 1 (данные при низких концентрациях Zn) и 0,41–0,53 для части 2 (при высоких концентрациях); значения коэффициента Фрейндлиха K_F составили 29,2–2732 и 17,2–469, соответственно. Результаты позволяют предположить присутствие множества типов участков на поглотителе и изменение механизмов сорбции Zn вблизи перелома графика.



Рис. 2.5. Изотермы адсорбции / десорбции цинка [55]

Наблюдались значимые корреляции между коэффициентами Фрейндлиха и долями глины ($r = 0.68^{*}$), ЕКО ($r = 0.74^{*}$), а также удельной площадью поверхности ($r = 0.75^{*}$). Корреляции с величиной рН не были получены, что могло быть частично обусловлено узким диапазоном рН в этих почвах. Однако уравнение множественной регрессии, включающее рН, объясняло 83% изменчивости константы Фрейндлиха $K_{\rm F}$:

Таким образом, с учетом широкого диапазона содержания глины в использованных почвах, влияние pH на сорбцию Zn очевидно [55]. Ранее также сообщалось, что сорбция Zn почвами сильно зависела от pH [104].

Графики, построенные для подгонки данных к изотерме Фрейндлиха, показали, что *десорбция* Zn для всех изученных типов поглотителя была крайне гистерезисной (рис. 2.5). Только три твердые фазы с низкой EKO (Tuff, Puye и Carjo) показали измеримую десорбцию Zn (2,55, 2,17 и 0,96%, соответственно) для концентрации Zn 10 ppm [55].

Для сравнения адсорбционной способности и силы связывания с цинком различных компонентов почвы, включая Fe, Al-оксиды и гумусовые соединения, в системах, буферированных CaCO₃ (pH 7,6), были рассчитаны характеристики адсорбции как параметры уравнений изотерм, подогнанных к данным адсорбционных экспериментов (табл. 2.3) [36].

Поскольку максимум адсорбции Ленгмюра (Q_{max}) зависит от используемого диапазона концентрации Zn, все расчеты были ограничены верхним пределом 10^2 мкмоль π^{-1} – приблизительно при такой концентрации осаждается карбонат цинка. Поэтому адсорбированное при этой концентрации количество цинка соответствует максимуму его адсорбции компонентами почвы в CaCO₃-буферированной системе.

Значения коэффициента корреляции (r) в табл. 2.3 показывают, что для данных по адсорбции цинка отдельно на CaCO₃ и смесях CaCO₃ с бентонитом и MnO₂ изотерма Ленгмюра дает несколько лучшую подгонку, тогда как для смесей CaCO₃ с гуминовой кислотой и аморфными оксидами железа и алюминия больше подходит изотерма Фрейндлиха. Максимум адсорбции цинка для CaCO₃ очень низок (табл. 2.3). Таким образом, в смесях с другими компонентами почвы сам CaCO₃ вносил небольшой вклад в адсорбцию цинка. Константа K_L изотермы Ленгмюра, характеризующая силу связывания, показывает самые высокие значения для смесей CaCO₃ с бентонитом и низкие значения для смесей с оксидами железа и алюминия и с гуминовой кислотой.

Фактические максимумы Ленгмюра для индивидуальных компонентов, использованных в смесях с CaCO₃, были рассчитаны по значениям соответствующих максимумов адсорбции Ленгмюра для смесей путем вычитания CaCO₃-связанного цинка (0,44 мкмоль Zn на 1 г CaCO₃, табл. 2.3)

	Число	Уравне	ние Ленгмк	Уравне	Уравнение Фрейндлиха		
Состав смеси	экспери- ментов	$K_{ m L},$ л мкмоль $^{-1}$	$Q_{ m max},$ мкмоль г $^{-1}$	r	$K_{\rm F}$	1/n	r
CaCO ₃ (100%)	13	0,94	0,44	0,998	0,11	0,43	0,976
Бентонит (10%), CaCO ₃ (90%)	9	0,68	4,7	0,998	0,62	0,58	0,975
Бентонит (25%), CaCO ₃ (75%)	10	0,39	11,4	0,995	1,49	0,64	0,981
Гуминовая кислота (10%), СаСО ₃ (90%)	12	0,05	84,6	0,904	2,50	0,81	0,996
Аморфный Fe-оксид (10%), CaCO ₃ (90%)	12	0,09	119,0	0,954	5,66	0,78	0,994
Аморфный Аl-оксид (10%), CaCO ₃ (90%)	12	0,07	131,2	0,952	4,69	0,79	0,997
δ-MnO ₂ (1%), CaCO ₃ (99%)	12	1,21	15,9	0,999	2,68	0,62	0,969

Параметры уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха для адсорбции Zn в диапазоне концентраций до 10² мкмоль л⁻¹ смесями различных поглотителей с CaCO₃ [36]

из общего цинка, адсорбированного смесями. Полученные значения приведены в табл. 2.4. Аналогично рассчитаны и количества цинка, адсорбированного при концентрациях $10^{-1}-10^2$ мкмоль π^{-1} . Значения адсорбционной способности различных поглотителей для цинка, рассчитанные по максимуму адсорбции Ленгмюра и по адсорбированному количеству при концентрации цинка 10^2 мкмоль π^{-1} , хорошо согласуются (табл. 2.4). В таблице также отражен порядок увеличения адсорбционной способности различных поглотителей (при равной массе) для цинка: CaCO₃ << бентонит << гуминовая кислота < Fe-оксид \approx Al-оксид < δ -MnO₂. Эта закономерность определяется, главным образом, химическим и минеральным составом поглотителей. Различия в площади поверхности мало влияют на адсорбцию, что можно заметить, сравнивая значения площади для аморфного оксида железа (333 м² г⁻¹) и оксида марганца δ -MnO₂ (39 м² г⁻¹) [36].

Таблица 2.4

Париалилани	Максимум	Адсорбировано Zn при концентрации (мкмоль л ⁻¹)				
поглотитель	Ленгмюра	10 ²	10 ¹	10 ⁰	10 ⁻¹	
CaCO ₃	0,44	0,45	0,32	0,16	0,06	
Бентонит 10%	43,2	42,2	22,3	10,6	3,6	
Бентонит 25%	44,4	43,3	21,5	9,3	2,7	
Гуминовая кислота	842	790	147	27,9	5,0	
Аморфный Fe-оксид	1 190	1 120	296	75,7	15,6	
Аморфный Al-оксид	1 310	1 180	304	58,1	8,3	
δ-MnO ₂	1 540	1 540	1 170	531	176	

Количество цинка (мкмоль г⁻¹), адсорбированное различными поглотителями в CaCO₃-буферированных системах [36]

2.3. ЕКО и механизм адсорбции

В описанном выше исследовании [36] было проведено сравнение адсорбционной способности (Q_{max}) различных поглотителей для цинка с их катионообменной способностью (ЕКО) при рН 7,6 (табл. 2.5). Значение Q_{max} бентонита и гуминовой кислоты для цинка составляло только 0,1 и 0,5 ЕКО этих поглотителей, соответственно, а Q_{max} оксидов – в 6,7 и 26,2 раза больше, соответственно. Высокие значения для оксидов указывают на сильное связывание цинка на специфических участках, ассоциированных с гидроксильными поверхностями оксидов, которые недоступны для нормального катионного обмена.

Эксперименты по адсорбции / десорбции Zn²⁺ на Ca-каолините с использованием широкого диапазона концентрации Zn²⁺ и двух кислых значений pH позволили авторам [65] сделать вывод о влиянии заполненности поверхности поглотителя на механизм адсорбции. Так, при заполненности ниже EKO каолинита Zn²⁺ сорбировался, главным образом, путем ионного обмена; при сорбции выше EKO цинк сорбировался с более высоким сродством по механизму, включающему прочную ассоциацию Zn-ионов с твердыми фазами силикатов.

Характерной особенностью изотерм сорбции являлось длинное плато на изотерме при более низком pH ($3,6\pm0,1$), соответствующее сорбированному количеству Zn вплоть до EKO (рис. 2.6). При этом значении pH сорбция Zn выше EKO затруднена, вероятно, из-за относительно высокой активности иона H⁺ в растворе. Однако при высоких концентрациях Zn

	ЕКО при р	Н 7,6	$Q_{\max}{}^{(2)}$	
Поглотитель	мг-экв (100 г) ^{-1 (1)}	мкмоль г $^{-1}$	мкмоль Γ^{-1}	(б)/(a)
		(a)	(б)	
CaCO ₃	_	-	0,44	_
Бентонит	90	450	44	0,10
Гуминовая кислота	340	1 700	842	0,50
Аморфный Fe-оксид	32	160	1 190	7,4
Аморфный Аl-оксид	10	50	1 310	26,2
δ-MnO ₂	46	230	1 540	6,7

ЕКО и адсорбционная способность (*Q*_{max}) различных поглотителей для цинка в CaCO₃-буферированных системах [36]

⁽¹⁾Определение ЕКО: насыщение Ba^{2+} при pH 7,6 и обмен Ba^{2+} на Mg^{2+} .

⁽²⁾ Рассчитано по уравнениям Ленгмюра; см. табл. 2.3 и 2.4.

(≈75 мг-экв л⁻¹) длинное плато заканчивается вторым восходящим участком (рис. 2.66). При более высоких значениях pH (4,75 ± 0,2) никакого плато в изотерме не обнаружено (рис. 2.6а). Аналогично для концентраций Zn в растворе 12 мг-экв л⁻¹ сорбция этого металла при том же значении pH уже выше ЕКО каолинита. Эти особенности указывают на более сильное взаимодействие Zn²⁺ и каолинита при pH около 4,7, главным образом благодаря более низкой активности иона H⁺ в растворе. Изменения наклона изотерм сорбции интерпретировались в [68] как свидетельство другого механизма сорбции, действующего после насыщения обменных участков Zn²⁺. В обеих изотермах высокий наклон второго участка (быстрый рост сорбции при небольшом изменении концентрации равновесного раствора) можно считать, согласно [33], признаком реакции осаждения.

Сорбция Zn²⁺ заметно выше ЕКО даже при кислых значениях pH и в относительно чистой системе, подобной каолиниту, иллюстрирует ограниченную применимость ЕКО как параметра для оценки способности каолинита удерживать металлы.

Для анализа данных часто используется конкурентная форма изотермы Ленгмюра [70]:

$$q_{\rm Zn} = \frac{Q_{\rm max} \left(K_{\rm Ca} / K_{\rm Zn} \right) \cdot \left(c_{\rm Ca} / c_{\rm Zn} \right)}{1 + \left(K_{\rm Ca} / K_{\rm Zn} \right) \cdot \left(c_{\rm Ca} / c_{\rm Zn} \right)}.$$
 (2.1)

Модель Ленгмюра применима только при заполненности поверхности ниже ЕКО (табл. 2.6). Для этого диапазона преобладающим механизмом сорбции Zn является катионный обмен, поэтому данные по K_{Ca}/K_{Zn} , показанные в таблице, необходимо интерпретировать как относительное сродство касолинита к этим двум ионам при ионном обмене. Данные указывают на предпочтение Ca²⁺ при двух использованных значениях pH.



Рис. 2.6. Изотермы адсорбции Zn Ca-каолинитом при двух значениях pH [65]: а) меньший диапазон поверхностной нагрузки; б) весь использованный диапазон.

Равновесный рН	K _{Ca} /K _{Zn}	Q_{\max}	Заполненность поверхности, мг-экв 100 г ⁻¹	ЕКО	$r^{(1)}$
3,64 ± 0,13	2,48	4,57	до 3,99	4,7	0,988*
$4,75\pm0,20$	2,72	6,41	до 3,62	5	0,935*

Параметры конкурентных изотерм Ленгмюра [65]

⁽¹⁾ Коэффициент корреляции данных с конкурентными графиками Ленгмюра (уравнение 2.1). * – уровень значимости p < 0.05 (см. табл. 1.1).

Для понимания механизма адсорбции цинка на Са-каолините были проведены эксперименты по десорбции Zn при обоих значениях pH. Как следует из полученных результатов (табл. 2.7), бо́льшая часть Zn, сорбированного до ЕКО каолинита, десорбировалась раствором KNO₃ (0,5 моль π^{-1}), выделяя обменный Zn. Другая особенность заключалась в том, что количество извлеченного Zn никогда не превышало ЕКО. Следовательно, при обоих значениях pH фактически весь Zn, сорбированный до ЕКО, находился в обменной форме. Это согласуется с результатами, полученными в дополнительных экспериментах по сорбции Zn²⁺ / десорбции Ca²⁺. Выше ЕКО значительная доля Zn сорбировалась по иному механизму, отличному от обычного ионного обмена. Третья особенность: экстракция с раствором HNO₃ 0,5 моль π^{-1} не привела к получению существенных количеств Zn, даже когда сорбция Zn была намного выше ЕКО.

Zn, удержанный свыше EKO, удалось извлечь только выпариванием в смеси растворов HF + HClO₄ (табл. 2.7), когда растворяется силикатная структура. Это позволило предположить, что ионы Zn были включены в твердые, силикатные фазы, и возможный механизм их образования – поверхностная нуклеация силикатов Zn [65]. Прочная сорбция Zn²⁺ гелями Al(OH)_x, гипотетически сформированными на поверхности каолинита благодаря низкому значению pH, вряд ли была возможна, так как эти гели должны быть очень нестабильны в растворе HNO₃ 0,5 моль π^{-1} и при растворении могут принести избыток положительного заряда.

Ранее сообщалось о формировании силикатов Zn при определенных концентрациях цинка и нормальных давлении и температуре [83, 102, 150]. Поверхности каолинита могут действовать как матрица для формирования минералов, и, вероятно, такой слоистый силикат цинка будет относительно устойчив при низких значениях pH [65]. В [3] установлено образование техногенных соединений цинка с силикатами в отходах металлургических предприятий. В тяжелой фракции загрязненного поверхностного горизонта почвы были обнаружены франклинит (ZnFe₂O₄), виллемит (Zn₂SiO₄), гемиморфит (Zn(Si₂O₇)(OH)₂ · 2H₂O) и Zn-содержащий магнетит. В илистой фракции почв были найдены вторичные соединения цинка, преимущественно

Таблица 2.7

Равновесный	Сорбировано Zn,	Десорбировано Zn, %				
pH	мг-экв (100 г) ⁻¹	KNO3	HNO ₃	HF + HClO ₄		
	0,3–5,1 ⁽¹⁾	84–100	0,2–2,1	_		
$3{,}64 \pm 0{,}13$	12,8	50,4	0,1	48,7		
	23,9	27,0	0,1	60,3		
	0,4–2,2 ⁽²⁾	93,8–100	0,2–1,3	-		
	3,6	89,2	0,3	-		
	7,1	56,0	0,1	44,2		
4.75 ± 0.20	13,0	34,0	0,1	63,9		
4,75±0,20	16,6	28,5	0,1	67,0		
	24,9	20,6	0,1	74,9		
	31,2	18,3	0,1	76,4		
	41,2	14,0	0,1	80,3		

Данные по последовательной десорбции Zn в растворах KNO₃ (0,5 моль π^{-1}), HNO₃ (0,5 моль π^{-1}) и выпариванию с HF + HClO₄ [65]

(1) Включает 13 точек.

⁽²⁾ Включает 8 точек.

Zn-содержащий силикат-керолит Si₄Zn₃O₁₀ и в меньшей степени цинк, адсорбированный оксидами марганца и железа.

Другой возможный механизм – диффузия иона Zn²⁺ внутрь октаэдрических пластин каолинита. При низких значениях pH относительно высокая концентрация иона H⁺ могла вносить вклад в разрыв и открытие октаэдрических краевых участков глины, которые, в свою очередь, предпочитали поступление Zn-ионов извне в матрицу каолинита [65].

Таким образом, можно утверждать, что до заполнения ЕКО каолинита сорбция Zn происходит, главным образом, *по механизму ионного обмена*, тогда как выше ЕКО она обеспечивается иным механизмом, с более высоким сродством к поверхности твердой фазы, вероятно, с участием поверхностного осаждения и / или диффузии в твердую фазу и очевидно в прочной ассоциации с силикатными твердыми фазами [65].

2.4. Термодинамические характеристики процессов сорбции Zn

На адсорбцию цинка посредством различных поверхностных процессов существенно влияет температура, но это влияние неоднозначно и зависит

от природы поглотителя и формы поглощаемого цинка. Так, адсорбция цинка кальцитом является экзотермической реакцией, т. е. ослабляется с повышением температуры, а адсорбция цинка доломитом и кальциевым магнезитом – эндотермическая реакция и возрастает с повышением температуры [140]. На щелочных почвах – глинистом суглинке и глине – процесс адсорбции Zn(II) также был эндотермической реакцией ($\Delta H^0 > 0$) [97]. Энергия активации адсорбции составляла 43,1 и 31,4 ккал моль⁻¹, соответственно. При таких высоких значениях энергии активации адсорбция на щелочных почвах – это не электростатическое притяжение, а химическая связь между ионами Zn и поверхностями коллоидных частиц.

Вероятно, экзотермичность реакции на кальците обусловлена поглощением *гидратированного* иона цинка. В этом случае после завершения адсорбции гидратная оболочка сохраняется и стандартная энтропия адсорбции имеет отрицательное значение. В случае эндотермической реакции на доломите и кальциевом магнезите происходит *дегидратация* молекул воды вокруг Zn, и в этом случае энтропия имеет высокое положительное значение [97].

Термодинамические параметры (ΔG , ΔH и ΔS), управляющие адсорбцией цинка для четырех глинистых и песчаных почв, представлены в табл. 2.8 [140].

Таблица 2.8

Почва	Литология	Температура, °С	$\Delta G^{\circ},$ ккал моль $^{-1}$	$\Delta H^{\circ},$ ккал моль ⁻¹	ΔS° , кал моль $^{-1}$ К $^{-1}$
		15	-6,40	-18,84	-40,15
Banra	Песок	30	-6,82	-18,98	-43,20
Duniu	110001	Стандартная ошибка	0,13	1,88	6,40
		15	-7,03	-19,09	-41,83
Мидкі Гл	Глинистый песок	30	-7,58	-22,85	-50,30
		Стандартная ошибка	0,11	2,19	7,17
		17	-7,46	-9,26	-6,24
Faridkot	Песчаный	30	-7,60	-10,03	-8,30
1 ununov	суглинок	Стандартная ошибка	0,37	0,81	2,56
		17	-8,03	-10,98	-10,20
Laungowal	Суглинок	30	-8,13	-11,77	-12,02
Laungowal	Суглинок	Стандартная ошибка	0,22	0,55	2,72

Термодинамические данные по адсорбции цинка почвами [140]

Данные по стандартной свободной энергии адсорбции, которая служит мерой снижения концентрации цинка в растворе, показали, что ее изменчивость коррелировала с механическим составом твердой фазы. Степень связывания Zn с поверхностью глинистых поглотителей разных типов снижалась в последовательности: суглинок Laungowal > песчаный суглинок Faridkot > глинистый песок Mudki > песок Banra, т. е. величина изменения свободной энергии (ΔG) возрастала с повышением тонкости структуры почвы. Величина изменения энтальпии адсорбции (Δ*H*), являющаяся мерой теплоты адсорбции стандартного адсорбционного процесса, имела отрицательные значения во всех образцах (табл. 2.8), так что адсорбция Zn была экзотермической реакцией (адсорбировался гидратированный ион цинка). Значение ΔH было меньше для песка Banra и глинистого песка Mudki по сравнению с песчаным суглинком Faridkot и суглинком Laungowal. Это можно объяснить специфической адсорбцией части добавленного цинка в последних двух образцах. Специфическая адсорбция требует частичного или полного удаления гидратной оболочки ионов Zn²⁺ в ходе адсорбции. Поэтому цинк в большей степени специфически адсорбировался песчаным суглинком Faridkot и суглинком Laungowal, чем глинистым песком Mudki и песком Banra. Более высокие значения изменения энтропии ΔS в песчаном суглинке Faridkot и суглинке Laungowal можно связать с предпочтительным включением Zn в кристаллическую матрицу глины по сравнению с другими двумя почвами. Перед включением иона Zn²⁺ в кристаллическую матрицу разрушается гидратная оболочка, которая является главным потребителем энергии, в связи с чем увеличивается изменение энтропии системы [140].

Адсорбция Zn в этих почвах проходила по изотерме адсорбции Ленгмюра (рис. 2.7 в линейной форме c/q от c, уравнение 1.2). Параметры уравнения $Q_{\rm max}$ и $K_{\rm L}$ были рассчитаны по графикам и приведены в табл. 2.9. Порядок изменения максимумов адсорбции исследованными поглотителями соответствовал порядку степени связывания: суглинок Laungowal > песчаный суглинок Faridkot > глинистый песок Mudki > песок Banra, т. е. значения максимумов адсорбции Zn увеличивались с ростом содержания глины.

Наклоны графиков (рис. 2.7) показали, что удерживание Zn этими почвами происходило на однородных участках, т. е. для каждого поглотителя в рассмотренном диапазоне концентраций состав действующих участков существенно не менялся (кривая без изломов). Вариации константы энергии связи (табл. 2.9) показывают, что глинистым песком Mudki цинк поглощался с большей энергией связи. Значение K_1 для суглинка Laungowal и песчаного суглинка Faridkot было одного порядка. Самая низкая энергия связи наблюдалась для песка Banra.

Интенсивность *адсорбции* Zn возрастала с повышением тонкости структуры поглотителя, на что указывают относительные значения изменения свободной энергии и максимумов адсорбции Zn. Значения энтропии, энтальпии и константы энергии связи показывают, что в поглотителях с грубой



Рис. 2.7. Изотермы Ленгмюра для адсорбции цинка [140]

Почва	Литология	Температура, °С	пература, °C Q_{max} , мкг г ⁻¹	
Banra	Песок	30	55,5	0,97
Mudki	Глинистый песок	30	67,7	6,80
		17	108,6	4,21
Faridkot	Песчаный суглинок	30	117,0	2,47
		40	108,1	2,20
		17	217,9	4,66
Laungowal	Суглинок	30	234,7	2,53
		40	252,5	1,68

Максимум адсорбции (Q_{max}) и константа энергии связи (K_{L}) для адсорбции цинка [140]

структурой Zn удерживался при меньшей энергии связи и, следовательно, был более подвижен, чем при тонкой структуре. Данные по *десорбции* Zn свидетельствовали, что в почвах с грубой структурой содержание слабоадсорбированного, или электростатически связанного Zn, было высоким [140]. Результаты исследования [82] показали также, что агрегация глинистых минералов увеличивает нелинейность изотерм и снижает адсорбционную способность.

2.5. Коэффициент распределения

Коэффициент распределения (K_d) отражает способность поглотителя удерживать металл. Для определения корреляции между значениями K_d и исходной концентрацией цинка была проведена серия экспериментов с шестью различными равновесными концентрациями Zn в диапазоне от 0,5 до 100 мг-экв л⁻¹ и тремя почвами [127]. Поверхностные образцы почв были отобраны на глубине 0–20 см в предгорной области Северной Каролины (США). Эти образцы представляли тонкую смешанную глину Mecklenburg, смешанный суглинок Wilkes и тонкий монтмориллонитовый песчаный суглинок Iredell. Почвы Mecklenburg и Iredell были сформированы на коре выветривания из основных пород, почва Wilkes сформировалась на смеси кислых и основных пород.

Полученные данные (рис. 2.8) показывают, что адсорбция Zn значительно увеличивалась с ростом концентрации катионов цинка в равновесном растворе (изотерма типа S, см. рис. 1.1). О подобных результатах для Zn сообщалось в [90]. Относительно меньшая адсорбция Zn при низких



Рис. 2.8. Изотерма адсорбции Zn суглинком Wilkes [127]

исходных концентрациях металла могла быть обусловлена конкуренцией ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ и Na^+ , которые присутствовали в больших концентрациях и были предпочтительнее Zn^{2+} в обменном комплексе. С ростом концентрации цинка в растворе количество удержанного Zn в обменном комплексе увеличивалось. Значения pH равновесных растворов были ниже порога формирования гидроксида цинка, и поэтому не наблюдалось никакого осаждения. Во всех случаях адсорбция Zn приводила к снижению pH суспензии, что подтверждало механизм ионного обмена. Это наблюдение согласуется с выводами авторов [100], которые нашли подобную тенденцию в сорбции Zn.

Максимальные значения коэффициента распределения Zn для разных поглотителей располагались от 140 до 684 мл г⁻¹ (табл. 2.10). Зависимость величины K_d от исходной концентрации Zn в растворе показана на рис. 2.9. Низкие значения K_d при высокой исходной концентрации цинка были обусловлены относительно слабой его адсорбцией, что, вероятно, связано с насыщенностью обменного комплекса поглотителя и / или с конкурирующими катионами. Очевидна отрицательная корреляция между исходной концентрацией Zn в тестовом растворе (c_0) и значениями K_d . Уравнения регрессии для каждой почвы представлены в табл. 2.11.

Самое большое значение K_d имела глина Mecklenburg с высокой обменной способностью, а наименьшее значение K_d – песчаный суглинок Iredell с низкой обменной способностью (табл. 2.10, рис. 2.9). Данные о конкурирующих катионах также показывают некоторую связь со значениями K_d : глина Mecklenburg и суглинок Wilkes с бо́льшими количествами обменных катионов продемонстрировали бо́льшую адсорбцию и более высокие значения K_d , чем песчаный суглинок Iredell (табл. 2.10). Это, вероятно,

Таблица 2.10

Почва	Литология	<i>К</i> _d , мл г ⁻¹	pН	ЕКО, мг-экв (100 г) ⁻¹	Конкурирующие катионы, мг-экв (100 г) ⁻¹
Mecklenberg	Глина	684	6,70	16,9	15,9
Wilkes	Суглинок	648	6,80	12,5	11,7
Iredell	Песчаный суглинок	140	5,67	6,0	5,1

Коэффициенты распределения цинка и некоторые характеристики поглотителя [127]



Рис. 2.9. Соотношение между значениями K_d и исходными концентрациями Zn в растворе (c_0) [127]

Таблица 2.11

Уравнения регрессии для расчета значений K _d цинка	1
по исходной концентрации в растворе (c ₀) [127]	

Почва	Уравнение ⁽¹⁾	r^2
Mecklenburg	$\log K_{\rm d} = 2,553 - 0,8147 \log c_0$	0,71**
Wilkes	$\log K_{\rm d} = 2,436 - 0,8553 \log c_0$	0,60**
Iredell	$\log K_{\rm d} = 2,084 - 0,6543 \log c_0$	0,63**

⁽¹⁾ Значения K_d выражены в мл г⁻¹; c_0 (концентрация Zn в исходном растворе) – в мг-экв л⁻¹; равновесные концентрации Zn находятся в диапазоне от 0,5 до 100 мг-экв л⁻¹.

связано со значением ЕКО, более высоким для глины и суглинка и низким для песчаного суглинка, а также значением pH, которое было на единицу ниже для песчаного суглинка.

Таким образом, среди изученных поглотителей глина Mecklenburg значительно лучше сдерживала миграцию Zn. Песчаный суглинок Iredell показал слабое удерживание катионов цинка, что означает возможность их миграции в более глубокие слои почвы [127].

При моделировании миграции металла через зону аэрации и водовмещающие породы часто оказывается невозможно или затруднительно провести натурные или лабораторные эксперименты и выполнить измерения, обеспечивающие получение параметров адсорбции. В таких случаях можно использовать справочную систему «Параметры адсорбции тяжелых металлов, радиоактивных элементов и мышьяка почвами и горными породами» (http://www.geoenv.ru/index.php/ru/scientifics/dostizheniya/241-geoenv/struktura/ laboratoriya-gidrogeoekologii/678). Система, в частности, содержит данные из научных и технических публикаций о количественных характеристиках адсорбции цинка: коэффициентах распределения, константах Ленгмюра или Фрейндлиха. Представленные материалы позволяют пользователю выбрать объекты, аналогичные по тем или иным критериям изучаемому участку, и получить фактические данные по адсорбции металла. Выбор объекта-аналога даст возможность использовать опубликованные значения в качестве первого приближения при моделировании.

3. ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДНОЙ И ТВЕРДОЙ ФАЗ НА МЕХАНИЗМЫ СОРБЦИИ ЦИНКА

3.1. pH

Многие исследования адсорбции тяжелых металлов как чистыми минеральными фазами или органическими адсорбентами в суспензии, так и образцами почв и пород, показали, что в этом процессе pH – главный фактор. Известно, что цинк более доступен растениям при кислых условиях почвы, чем при щелочных. В лабораторных экспериментах с глинами и органическим веществом установлено, что в щелочной среде адсорбируется больше цинка, чем в кислой [135].

Изменение pH может влиять на адсорбцию несколькими способами [120]: а) ионизация поверхностных функциональных групп; б) смещение равновесия реакций поверхностного комплексообразования [45, 51, 131]; в) конкуренция (H₃O)⁺ и Al³⁺ за отрицательные участки; г) изменение форм присутствующего металла и гидролиз. На рис. 3.1 показано распределение форм цинка в водном растворе в зависимости от pH. В интервале pH от 5 до 7 цинк практически полностью находится в ионном состоянии Zn²⁺. Выше pH 7 начинает формироваться гидролизованный ион ZnOH⁺, и его максимальное содержание при pH 8,5 составляет примерно 10% от общего количества цинка в растворе. При pH > 7,5–8 происходит дальнейший гидролиз цинка и при pH 10 доля Zn(OH)₂ достигает максимального значения 95–97%. Выше pH 10 идет образование растворимых анионных гидроксокомплексов цинка Zn(OH)₃⁻ [48]. Вероятное распределение форм цинка (%) в водном растворе при различных pH показаны в табл. 3.1.

В экспериментах [110] с кислым илистым суглинком при каждом увеличении pH в диапазоне 5–7 на единицу наблюдалось 30-кратное снижение растворимости цинка. При высоких (щелочных) значениях pH и высоких равновесных концентрациях Zn процессы осаждения / растворения преобладают над процессами адсорбции / десорбции и формируются различные соединения Zn [36, 62, 67, 86, 98, 110, 135, 136, 154].

В целом, соотношение между растворимым и адсорбированным цинком является сильно pH-зависимым. Некоторые авторы принимают постоянное молярное отношение одного или двух протонов с адсорбированным Zn^{2+} .



Рис. 3.1. Состав форм Zn в растворе $(1,0 \text{ мг } \pi^{-1})$ как функция pH [48]:

Расчет выполнен с помощью программы MINTEQA2 [23] и стандартной термодинамической базы данных для открытой системы с $P_{CO_2} = 10^{-0.3}$ атм в растворе NaClO₄ 0,05 моль π^{-1} .

Таблица 3.1

pН	4	5	6	7	8
Zn ²⁺	100	100	98	83	31
$ZnOH^+$			2	17	64
Zn(OH)2 ⁰					5

Влияние pH на распределение различных форм Zn (%) [72]

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 металла. Рассчитано по константам равновесия из [105] и [143].

Были проведены исследования сорбции цинка в диапазоне значений pH от кислых (3,9) до слабощелочных (7,2) с использованием глинистых фракций, выделенных из двух горизонтов *кислой* почвы Нью-Йорка [45]. Для глин в целом при pH > 5 сорбция Zn быстро увеличивалась. После удаления из глин оксидной фракции поглощение цинка значительно уменьшалось при значениях pH ниже начала гидролиза (pH < 7,7), указывая на существенную роль оксидов в удерживании металла. Вероятно, микрокристаллические и некристаллические оксиды в глинистой фракции этой почвы, представляющие менее 20% глины по весу, обеспечивают активные поверхности для хемосорбции Zn [45]. В целом, процесс сорбции

Zn почвами и породами с ростом pH больше напоминает сорбцию оксидами железа и алюминия, чем силикатными глинами или органическим веществом [110]. Хотя значения pH точки нулевого заряда для этих оксидов составляют от 8 до 9, кристаллические оксигидроксиды и гидроксидные гели сорбируют Zn при таких низких значениях pH как 4 и 5, соответственно [31, 62, 89, 136]. Это значительно ниже pH, при котором гидролиз становится значимым [26].

Влияние pH на адсорбционные характеристики цинка в почвах изучалось в работе [120]. Почвы были выбраны по содержанию оксида, органического вещества и глины так, чтобы получить контрастирующее поведение адсорбции металла (табл. 3.2). Образцы отбирались из верхнего 30-см слоя почвы. Во всех случаях адсорбция цинка увеличивалась с ростом pH (рис. 3.2).

Значение pH влияло не только на адсорбированное количество цинка, но также и на форму изотерм адсорбции (рис. 3.3). Из характера изотерм следует, что для почвы Brown silty (смектиты) с ростом адсорбированного количества цинка коэффициент распределения (K_d) в зависимости от pH либо увеличивался (pH 4,5), либо уменьшался (pH 5,5), либо оставался почти постоянным (pH 5,0). Для Oxisol (каолинит, гетит) при pH 4,5 K_d также быстро увеличивался, а для Podzol (подзолистая почва) оставался почти постоянным при всех значениях pH.

Адсорбция тяжелых металлов почвами, породами и их компонентами, как правило, описывается на основе двух молекулярных механизмов: 1) неспецифическая адсорбция – катионы металла ведут себя как противоионы в диффузионном слое, 2) специфическая адсорбция как результат поверхностного комплексообразования [30, 86, 106, 131]. Значимость второго механизма возрастает со стабильностью гидроксокомплексов. Относительная важность этих двух механизмов зависит от pH, причем с увеличением pH специфическая адсорбция становится доминирующей [151]. При адсорбции цинка на Al- и Fe-оксидах доля катионов, адсорбированных по специфическому механизму, оценивалась в 60–90% [86]. Полученные результаты можно объяснить влиянием pH либо на формирование гидроксидных форм, либо на сродство поверхности к металлу. В первом случае возможны два механизма адсорбции цинка: 1) моногидроксилированные

Таблица 3.2

Почва	Основные минералы	рН (водный)	ЕКО, мг-экв г ⁻¹	С _{орг} , %	Глина, %	Песок, %
Brown silty	Смектиты	7,2	0,10	0,70	17,0	5,6
Oxisol	Каолинит, гетит	5,5	0,10	0,90	65,0	23,5
Podzol	_	3,9	0,07	2,50	1,5	37,4

Характеристики почв [120]







Для каждой кривой показаны исходные количества (мкмоль г⁻¹) добавленного Zn.



Рис. 3.3. Изотермы адсорбции цинка при трех значениях рН [120]
формы сильно адсорбируются из-за высокого поверхностного сродства и обусловливают большие адсорбированные количества, несмотря на очень низкие концентрации; 2) в пограничной области, где Zn(OH)₂ менее растворим, происходит поверхностное осаждение [120]. Однако некоторые авторы полагали, что вначале адсорбировались моногидроксиды катионов [28, 29, 51, 110, 115]. Было показано [29], что когда адсорбцией металла управляют моногидроксидные разновидности, изотермы адсорбции можно описывать кривой одной формы при любом рассматриваемом pH.

Можно предположить, что в рассмотренном исследовании [120] (см. табл. 3.2) при адсорбции Zn почвой с преобладанием каолинита и гетита (Oxisol) доминировали формы ZnOH⁺, тогда как адсорбция двумя другими почвами происходила по иным механизмам. Присутствие смектита (Brown silty) могло способствовать катионному обмену, тогда как для подзолистой почвы (Podzol) главную роль играло комплексообразование с органическими компонентами твердой фазы. Вероятно, имело место также влияние pH на сродство поверхности к цинку. Форма изотерм для Brown silty и Oxisol изменялась с ростом pH от типа S до типа L (рис. 1.1, рис. 3.3). Это означает увеличение поверхностного сродства, что объясняется снижением способности цинка формировать поверхностные комплексы с органическим веществом.

3.2. Известковые почвы

Известкование почв приводит к повышению содержания кальция и в некоторых случаях магния и увеличению pH, что вызывает изменение химических форм элементов и оказывает влияние на их доступность и подвижность.

Исследование адсорбции цинка в известковых почвах (10 образцов, шт. Аризона, США) было проведено в [154]. Представительные изотермы адсорбции цинка (q от c) тремя почвами приведены на рис. 3.4. Эти кривые показывают диапазон степени адсорбции от низкой до высокой среди изученных почв. При более низких концентрациях цинка адсорбция для всех почв описывалась уравнением Ленгмюра. Графики Ленгмюра в линейном варианте (уравнение 1.2) для тех же трех почв показаны на рис. 3.5.

Значения максимума адсорбции (Q_{max}) и энергии взаимодействия или сродства почв (K_L) для Zn²⁺ были рассчитаны по рис. 3.5 и показаны в табл. 3.3. Максимумы адсорбции варьировали от 47% ЕКО для песчаного суглинка Mojave до 150% ЕКО для суглинка Tucson и песка Superstition.

Максимум адсорбции Ленгмюра коррелировал с содержанием эквивалента карбоната ($r = 0,755^*$), органического вещества ($r = 0,749^*$), ЕКО ($r = 0,748^*$) и глины ($r = 0,666^*$). Анализ пошаговой множественной регрессии дал соответствующие значения R: 0,755^{*}, 0,918^{**}, 0,926^{**} и 0,930^{**}. Эквивалент карбоната был основным фактором, влияющим на максимум



Рис. 3.4. Изотермы адсорбции цинка известковыми почвами (q от с) [154]



Рис. 3.5. Изотермы Ленгмюра (*c/q* от *c*) адсорбции цинка известковыми почвами при низких концентрациях [154]

адсорбции цинка; вклад добавленной переменной содержания органического вещества (OB) был также значим, но вторичен для корреляции. Вклады ЕКО и содержания глины существенно не улучшили аппроксимацию, поэтому авторы [154] выбрали уравнение множественной регрессии,

Таблица 3.3

		ŀ	Константы Ленгмк	opa		$[Zn^{2^+}][OH^-]^2 \times 10^{17}$	
Поглотитель	Литология	$Q_{\max},$ M Γ Γ^{-1}	<i>Q</i> _{тах} , мг-экв (100 г) ⁻¹	<i>K</i> _L , мл г ⁻¹	рН		
Continental	Глинистый песок	1,1	3,4	5,5	7,10	0,05	
Соrtaro Песчаный суглинок		2,0	6,1	6,9	7,78	3,3	
Elfrida	Песок	0,89	2,7	6,7	7,06	0,03	
La Palma	Песчаный суглинок	3,0	9,2	13,1	7,82	2,0	
Martin	Песчаный суглинок	2,4	7,4	2,5	6,83	0,04	
Mesa	Илистый суглинок	4,4	13,5	10,0	7,70	1,5	
Mojave	Песчаный суглинок	0,95	2,9	6,1	8,25	8,2	
Pima	Песчаный суглинок	5,1	15,6	5,5	7,60	2,0	
Syperstition	Песок	2,1	6,4	12,1	7,95	9,5	
Tucson	Суглинок	4,6	14,1	9,6	7,75	2,2	

Максимум адсорбции (Q_{max}), константа адсорбционного сродства (K_L), рН и произведение концентраций [Zn^{2+}][OH⁻]² в растворе при максимальной адсорбции Zn^{2+} [154]

связывающее эквивалент карбоната (X_1) и процент OB (X_2) с максимумом адсорбции цинка почвами (Q_{max} , мг г⁻¹):

$$Q_{\rm max} = 0.15 + 0.070 X_1 + 0.88 X_2$$

Корреляция максимума адсорбции с эквивалентом карбоната позволяет предположить, что карбонаты почвы адсорбировали добавленный Zn^{2+} . Параметр сродства почва– Zn^{2+} (K_L) коррелировал с отношениями карбонат / ЕКО (r = 0,818) и карбонат / ОВ (r = 0,799). Это могло быть обусловлено взаимодействием органического вещества и глины с карбонатом, ослабляющим взаимодействие карбонат– Zn^{2+} . Корреляция содержания цинка в твердой фазе с содержанием ОВ и глины означает, что в изученных известковых почвах эти два компонента отвечали за удерживание природного цинка.

В табл. 3.3 также показаны значения произведения концентраций ионов $[Zn^{2+}][OH^{-}]^2$ в растворе, когда количества адсорбированного цинка соответствовали максимумам адсорбции Ленгмюра. Пока твердые карбонаты оставались в суспензии (на это указывает pH > 7,5), произведение концентраций ионов (произведение растворимости) составляло от 10^{-17} до 10^{-16} , что находится в пределах диапазона растворимости гидроксида и карбоната цинка при типичных значениях парциального давления CO₂. При pH < 7,5 произведение ионов при максимуме адсорбции имело порядок 10^{-19} – 10^{-18} , соответствующий ненасыщенному состоянию относительно гидроксида и карбоната цинка, т. е. природный цинк не соосаждался с карбонатом почвы. В суспензиях почв с низким содержанием карбоната значение pH было ниже 7,5, вероятно, потому, что весь карбонат растворился из-за высокого разбавления и слабокислого значения pH исходного раствора ZnSO₄ [154].

Несомненно, что когда к суспензиям добавляли увеличивающиеся количества цинка, органическое вещество, глина и карбонаты насыщались. Отсутствие связи между максимумом адсорбции цинка и ЕКО означает, что в этих суспензиях Zn^{2+} адсорбировался не по классическому механизму ионного обмена. Катионами, конкурирующими с Zn^{2+} при адсорбции, были, вероятно, кальций и магний – из катионообменного комплекса и выделившиеся при растворении карбонатов почвы. Эти источники давали намного более высокие концентрации Ca^{2+} и Mg^{2+} , чем добавленного Zn^{2+} . Поэтому ЕКО могла влиять на адсорбцию цинка, только если бы участки катионного обмена сильно предпочитали Zn^{2+} .

При добавлении цинка сверх максимума адсорбции концентрация Zn^{2+} , по-видимому, определялась растворимостью гидроксида или карбоната цинка, если карбонаты присутствовали в растворе. В последнем случае Zn^{2+} при высокой концентрации мог бы осаждаться как карбонат, а не как гидроксид [154].

В работе [118] различные механизмы адсорбции цинка известковыми почвами характеризовались определенными изотермами. Данные по общему и специфически адсорбированному Zn удовлетворяли уравнению Ленгмюра, а аналитические значения, полученные для обменного Zn, – уравнению Фрейндлиха. Эти уравнения представлены в табл. 3.4, где *c* – концентрация в равновесном растворе (мг π^{-1}), *q* – общий адсорбированный, специфически адсорбированный или обменный Zn (мг кг⁻¹).

Как следует из уравнений в табл. 3.4, больше Zn адсорбировалось исходными образцами, чем образцами без $\text{CO}_3^{2^-}$.

Известкование увеличивает сорбцию металлов, так как насыщенность поглотителя кальцием приводит к увеличению доли селективных адсорбционных участков, за счет чего происходит рост количества адсорбированного катиона металла, а также увеличение сродства поглотителя к металлу [66]. Значение константы селективного обмена снижается с ростом количества адсорбированного металла. Кроме того, имеет место сходство между свойствами адсорбции и гидролиза катионов тяжелых металлов, на

Таблица 3.4

Zn в твердой фазе	Образцы без карбонатов	Исходные образцы
Общий	$c/q = 78,5 \times 10^{-4} + 1,22 \times 10^{-4}c;$ $r^2 = 0,987$	$c/q = 42,56 \times 10^{-4} + 1,48 \times 10^{-4}c;$ $r^2 = 0,994$
Специфический	$c/q = 1,30 \times 10^{-3} + 5,73 \times 10^{-4}c;$ $r^2 = 0,999$	$c/q = 42,44 \times 10^{-4} + 1,58 \times 10^{-4}c;$ $r^2 = 0,994$
Обменный	$q = 40,99c^{0,92}; r^2 = 0,990$	$q = 4,57c^{0.90}; r^2 = 0,982$

Уравнения изотерм адсорбции цинка при высоких концентрациях добавленного Zn [118]

что указывали многие исследователи [22, 62, 89, 130]. Для селективной адсорбции цинка была получена следующая последовательность: оксиды железа, галлуазит, аллофан-имоголит > каолинит > аллофан, гумус > монтмориллонит [118].

3.3. Конкуренция с макрокатионами

Было исследовано влияние концентрации цинка и конкуренции кальция за адсорбционные участки на адсорбцию Zn при двух концентрациях солевой матрицы CaCl₂: 0,0005 и 0,005 моль π^{-1} [59]. Образцы почвы отбирались на равнине Castellón (Испания) в одной точке на трех различных глубинах: 5–10 см (почва 1), 100–125 см (почва 2) и 175–220 см (почва 3). Состав образцов представлен в табл. 3.5. Результаты экспериментов по адсорбции цинка из растворов CaCl₂ показаны на рис. 3.6 в виде изотерм, построенных как графики количества металла, адсорбированного в единице массы почвы (мкг кг⁻¹), относительно равновесной концентрации металла (мкг π^{-1}). Эти нелинейные изотермы адсорбции цинка в присутствии избытка ионов кальция лучше аппроксимировались уравнением Фрейндлиха, чем уравнением Ленгмюра. Линеаризации Фрейндлиха (уравнение 1.4) показаны на рис. 3.7; коэффициенты Фрейндлиха представлены в табл. 3.6.

Полученные параметры уравнения Фрейндлиха показали, что процесс адсорбции цинка в почве 1 протекал иначе, чем в почвах 2 и 3. Значение параметра 1/n для почвы 1 составляло 0,56, тогда как для почв 2 и 3 оно приближалось к единице – 0,98 и 0,99 (табл. 3.6). Значение коэффициента Фрейндлиха (K_F) в почве 1 выше, чем в почвах 2 и 3 в 10–30 раз, т. е. процесс адсорбции был гораздо более значителен в верхних слоях почв. Вероятно, это было связано с намного более высоким содержанием органической материи в верхнем слое почвы.

Адсорбция цинка в изученных образцах снижалась, когда концентрация фонового раствора увеличивалась (рис. 3.7). Повышение концентрации

Характеристика	Почва 1	Почва 2	Почва 3
Глубина, см	5–10	100–125	175–220
рН (H ₂ O)	8,35	8,63	8,67
pH (KCl)	7,84	7,96	8,04
OB, %	2,86	0,31	0,15
Глина, %	24	18	2
Суглинок, %	26	33	32
Песок, %	50	49	65

Характеристики образцов почв [59]



□, 0, ◊ Почва 1, 2 и 3 соответственно, фоновый раствор CaCl₂, 0,005 моль л⁻¹

Рис. 3.6. Изотермы адсорбции цинка (состав почв см. в табл. 3.5) [59]

 $CaCl_2$ от 0,0005 до 0,005 моль π^{-1} вызывало уменьшение адсорбции цинка и значений коэффициента Фрейндлиха K_F (табл. 3.6).

Почва 1 имела самое высокое содержание органической материи, и увеличение содержания Ca^{2+} не оказывало такого сильного конкурирующего влияния на адсорбцию Zn^{2+} . При значениях pH (7,28–7,97) проводимого эксперимента можно ожидать и адсорбцию органическим веществом как преобладающим адсорбентом, и осаждение цинка. Эти процессы могут быть ответственны за высокие значения K_F [59].





Таблица 3.6

Параметры Фрейндлиха для адсорбции цинка [59]

Параметр	Раствор $CaCl_2$ 0,0005 моль π^{-1}			Раствор $CaCl_2 0,005$ моль π^{-1}		
Параметр	Почва 1	Почва 2	Почва 3	Почва 1	Почва 2	Почва 3
1/ <i>n</i>	0,56	0,98	0,99	0,51	0,99	0,99
$K_{\rm F}^{(1)}$	43 200	4 500	3 500	41 300	1 400	1 300

⁽¹⁾ В мкг кг⁻¹ (мкг л⁻¹)^{-1/n}.

Было сопоставлено влияние на адсорбцию цинка ионной силы в результате добавления солей ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} или K^+ к равновесному раствору [164]. Обменные катионы снижали адсорбцию цинка (рис. 3.8). Среди



Адсорбировано Zn, мг кг⁻¹

Высокая концентрация



Низкая концентрация: Ca²⁺ и Mg²⁺ – 2,5 ммоль / 20 мл раствора, K⁺ – 5 ммоль / 20 мл; высокая концентрация: Ca²⁺ и Mg²⁺ – 15 ммоль / 20 мл, K⁺ – 30 ммоль / 20 мл. Средние значения по экспериментам, помеченным одинаковой буквой (строчной – в пределах почвы; прописной – среди почв для контрольного эксперимента), не различаются на уровне 5% (многоранговый тест Дункана).

рассмотренных катионов в наибольшей степени адсорбцию Zn подавлял кальций. При добавлении к 20 мл раствора 2,5 ммоль Ca²⁺ адсорбция Zn кварцевым песком Candler уменьшилась на 86%, а при добавлении 15 ммоль Ca²⁺ она была полностью подавлена. Для остальных образцов снижение адсорбции в этом случае составило от 68 до 100%. Магний менее эффективно снижал адсорбцию Zn. Так, при добавлении 15 ммоль Mg²⁺ к 20 мл раствора адсорбция Zn снизилась для различных образцов почв от 58 до 91%. Калий в наименьшей степени ингибировал адсорбцию Zn по сравнению с Ca²⁺ и Mg²⁺: влияние K⁺ варьировало в зависимости от образца от 6 до 28% для низких концентраций K⁺ (5 ммоль / 20 мл).

Уменьшение адсорбции Zn с ростом концентрации обменных катионов могло быть обусловлено как снижением активности свободных ионов Zn^{2+} в результате повышения ионной силы, так и конкуренцией ионов за обменные участки. Влияние обменных катионов на адсорбцию Zn было сильнее для более низких значений pH. Почвы и породы с более высокими значениями pH имеют большее сродство к металлам [164].

На основании проведенных лабораторных экспериментов по влиянию обменных катионов на адсорбцию цинка был получен следующий порядок увеличения адсорбции цинка: водород < кальций < магний < калий < натрий [134]. Значения коэффициентов селективности для обменных реакций представлены в табл. 3.7.

При низких концентрациях цинка наибольшим был коэффициент селективности Na–Zn. Для высоких концентраций цинка максимальное значение было у коэффициента селективности Ca–Zn и близкое к нему – у Mg–Zn. Были рассчитаны значения стандартной энергии адсорбции для обмена Ca–Zn, Mg–Zn, K–Zn, Na–Zn, равные 41,3, 41,5, 31,1 и 23,6 кал моль⁻¹, соответственно. Положительные значения указывают на закономерный характер обменных реакций и небольшое предпочтение цинка к обменному комплексу при низких равновесных концентрациях [134].

Таблица 3.7

Концентрация Zn,	Катион						
мкмоль л ⁻¹	Ca	Mg	K	Na			
7,7	$0,49 \times 10^{-2}$	$0,47 \times 10^{-2}$	$0,32 imes 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-2}$			
15,4	$3,73 \times 10^{-2}$	$3,14 \times 10^{-2}$	$0,71 \times 10^{-2}$	$3,8 \times 10^{-2}$			
30,8	$16,33 \times 10^{-2}$	$9,56 \times 10^{-2}$	$2,97 \times 10^{-2}$	$4,2 \times 10^{-2}$			
92,4	$17,20 \times 10^{-2}$	$16,76 \times 10^{-2}$	$7,10 \times 10^{-2}$	$13,1 \times 10^{-2}$			
154,0	$34,14 \times 10^{-2}$	$33,70 \times 10^{-2}$	$15,40 \times 10^{-2}$	$20,0 \times 10^{-2}$			

Значение коэффициентов селективности в зависимости от концентрации цинка и природы макрокатиона [134]

3.4. Природа неорганического аниона

При изучении адсорбции металлов на почвах и компонентах почвы важно оценить влияние ионной силы и типа аниона, поскольку фоновые электролиты могут комплексовать металлы и конкурировать за адсорбционные участки.

Влияние природы аниона – Cl⁻, NO³⁻ и SO₄²⁻ – и ионной силы раствора на сорбцию Zn изучалось в работе [55]. Комплексование Zn (как ZnSO₄⁰) с анионом SO₄²⁻ было выше, чем с анионами NO₃⁻ (как ZnNO₃⁺) или Cl⁻ (как ZnCl⁺). Хлорид-ион формирует слабые комплексы и мало влияет на сорбцию цинка [57, 124]. В экспериментах [126] сорбция Zn из растворов с хлорид-ионом была больше, чем из растворов, содержащих ClO₄⁻ и NO₃⁻. В табл. 3.8 показано влияние природы аниона и его концентрации на степень закомплексованности и сорбции цинка песчаным суглинком [55].

Таблица 3.8

X		Электролит (2)			
Характеристика	NaCl	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄		
0,005 моль л ⁻¹			·		
pH	$7,\!55\pm0,\!02$	8,00 ± 0,04	8,15 ± 0,01		
Активность свободного $Zn \times 10^2$, ppm	3,98 ± 0,06	$2,\!93\pm0,\!04$	$1,\!33\pm0,\!01$		
Закомплексованный Zn × 0,10 ³ , ppm	$1,\!37\pm0,\!02$	2,66 ± 0,03	31,3 ± 0,26		
Сорбция Zn, %	99,92 ± 0,01	99,92 ± 0,02	99,92 ± 0,02		
0,02 моль л ⁻¹					
pH	7,65 ± 0,03	7,95 ± 0,02	8,10 ± 0,03		
Активность свободного $Zn \times 10^2$, ppm	$3{,}58 \pm 0{,}03$	$4,32\pm0,04$	$1{,}50\pm0{,}02$		
Закомплексованный Zn × 0,10 ³ , ppm	$1,\!93\pm0,\!02$	5,56 ± 0,03	$47{,}60\pm0{,}36$		
Сорбция Zn, %	99,91 ± 0,02	$99,88 \pm 0,04$	99,89 ± 0,05		
0,10 моль л ⁻¹					
pH	7,55 ± 0,02	7,70 ± 0,04	$7,95 \pm 0,02$		
Активность свободного $Zn \times 10^2$, ppm	3,43 ± 0,04	$4,02\pm0,04$	$1,\!34\pm0,\!02$		
Закомплексованный Zn × 0,10 ³ , ppm	5,19 ± 0,03	$15,\!30\pm0,\!36$	88,20 ± 0,39		
Сорбция Zn, %	$99,88\pm0,03$	$99,\!84\pm0,\!04$	$99,\!84\pm0,\!04$		

Комплексообразование цинка и его сорбция песчаным суглинком Lea в зависимости от природы и концентрации аниона фонового электролита⁽¹⁾ [55]

⁽¹⁾ Использована исходная концентрация Zn 100 ppm.

⁽²⁾ Каждое значение – среднее из трех измерений ± стандартное отклонение.

При всех концентрациях (0,005, 0,02 и 0,1 моль π^{-1}) ион SO₄²⁻ связывал большее количество Zn²⁺, чем ионы NO₃⁻ и Cl⁻ (табл. 3.8). Поэтому комплекс ZnSO₄⁰ более важен для сорбции в почвах и породах, чем комплексы Zn с ионами NO₃⁻ и Cl⁻ [105]. Результаты [55] также показали, что для каждой разновидности комплексование имело тенденцию увеличиваться с ростом концентрации аниона. Например, концентрация комплекса ZnSO₄⁰ в равновесных растворах 0,005, 0,02 и 0,1 моль π^{-1} составляла соответственно 39,6, 43,7 и 53,7% общего количества Zn²⁺ в этом растворе.

Однако, независимо от используемого неорганического иона (табл. 3.8), сорбция цинка песчаным суглинком Lea была очень сильной (99,84–99,92%), и ни природа аниона (Cl⁻, NO₃⁻ и SO₄²⁻), ни концентрация соли в пределах диапазона от 0,005 до 0,1 моль π^{-1} не влияли на этот процесс. Вероятно, комплексные ионы Zn, которые формируются с обычными неорганическими анионами, слишком неустойчивы, чтобы играть важную роль в адсорбции. В другом эксперименте с песчаным суглинком увеличение концентрации анионов до 0,5 моль π^{-1} понизило сорбцию Zn только на 2% [55]. Даже в отходах с высокими концентрациями аниона (до 0,1 моль π^{-1}) ионная сила и формирование комплексов оказывали незначительное влияние на сорбцию Zn.

В табл. 3.9 представлены значения десятичных логарифмов констант устойчивости (л моль⁻¹) основных комплексных соединений и произведений растворимости осадков цинка, соответственно.

Высокую адсорбцию цинка в присутствии неорганических анионов авторы [147] попытались объяснить слабой адсорбцией аниона. По их мнению, адсорбция хлорид- и нитрат-ионов – неспецифическая, и поэтому они адсорбируются в малых количествах, если это вообще происходит. Поскольку ионы SO_4^{2-} адсорбируются специфически, при том же pH они могут адсорбироваться в большей степени и, следовательно, увеличивать адсорбцию катиона [119]. Однако авторы [33] полагали, что все три рассмотренных аниона адсорбируются неспецифически, что делает для них

Таблица 3.9

рК							-log	ς ΠP	Courter		
NO_3^-	Cl⁻	2Cl ⁻	OH-	20H ⁻	SO4 ²⁻	CO3 ²⁻	HCO_3^-	Ac ⁻⁽²⁾	2OH⁻	CO3 ²⁻	Ссылка
	0,43	0,0	4,1- 5,0	10,15– 11,3	2,3– 2,49	5,5	3,0		16,47	10,30	[13]
0,10			4,99	7,90				1,28	16,76	10,84	[14]

Константы устойчивости (рК) некоторых комплексных соединений и произведение растворимости (–log ПР) малорастворимых солей цинка⁽¹⁾

⁽¹⁾За основу принята таблица из работы [14].

(2) Ацетат-ион.

изменение поверхностного потенциала примерно одинаковым, но комплексы цинка, типа ZnSO_4^0 или ZnCl^+ , могут быть предпочтительны для специфической адсорбции из-за уменьшения гидратации и электрического заряда Zn^{2+} [123].

В исследовании [137] были проведены четыре эксперимента для определения влияния ионной силы, природы анионов и pH на адсорбцию Zn двумя почвами. Образцы поверхностного слоя почв: I – песчаный суглинок, отобранный на предгорной равнине, и II – глинистый песок с прибрежной равнины. Почва I содержала органическое вещество в количестве 34,5 г кг⁻¹ и имела ЕКО 9,17 смоль кг⁻¹, определенную по сумме катионов, тогда как почва II содержала OB в количестве 9,7 г кг⁻¹ и имела ЕКО 3,22 смоль кг⁻¹. Таким образом, эти почвы широко различались по своим адсорбционных свойствам. Исходные значения pH были 6,2 и 5,5 для почв I и II соответственно.

Адсорбция цинка с использованием иона NO³⁻ при концентрациях 0,005 и 0,01 моль л⁻¹ была одинаковой, а при концентрациях 0,05 и 0,1 моль л⁻¹ снижалась (рис. 3.9, 3.10). В присутствии иона SO₄²⁻ происходила бо́льшая адсорбция, чем для ионов NO₃⁻ или Cl⁻, которые давали одинаковую изотерму при pH 6. Увеличение концентрации подобным образом отражалось на адсорбции при всех изученных уровнях pH. Эти три аниона не оказывали никакого влияния на кривые «pH–адсорбция», которые были одинаковыми в пределах типа почвы.



Рис. 3.9. Изотермы адсорбции цинка для почв I и II при четырех значениях ионной силы [137]



Рис. 3.10. Адсорбция цинка относительно рН для двух почв и трех анионов [137]

Графики адсорбции цинка относительно pH в присутствии различных ионов оказались прямыми линиями, которые не различались в пределах типа почвы (рис. 3.10). Ни наклоны, ни отсечки на оси ординат не были статистически различимы (табл. 3.10). По-видимому, тип аниона не важен при изучении влияния pH на адсорбцию Zn^{2+} почвами и горными породами [137].

Таблица 3.10

Уадория	Почва I, су	глинок	Почва II, глинистый песок		
эксперимента	Наклон, мкмоль г ⁻¹ рН ⁻¹	Отсечка, мкмоль г ⁻¹	Наклон, мкмоль г ⁻¹ рН ⁻¹	Отсечка, мкмоль г ⁻¹	
I, моль л ⁻¹					
0,01	4,06 ^{a (1)}	−14,5 в	1,72 ^a	-6,8 ^б	
0,05	3,69 ^a	-13,9 ⁶	1,46 ^a	-6,1 ^a	
0,10	3,08 ^a	-12,1 ^a	1,38 ^a	-5,9 ^a	
Анион, I = 0,01	моль π^{-l}				
SO_4^{2-}	4,34 ^a	-16,5 ^a	1,98 ^a	-8,6 ^a	
Cl	4,00 ^a	-14,7 ^a	1,96 ^a	$-8,4^{a}$	
NO ₃ ⁻	4,37 ^a	-16,5 ^a	2,02 ^a	$-8,6^{a}$	

Параметры линейных графиков адсорбции цинка относительно pH для двух почв, трех ионных сил и трех анионов [137]

⁽¹⁾ Значения с одинаковой буквой (а, б, в) в пределах одного столбца и параметра различаются незначимо на уровне 5%.

Полученные результаты [55, 137] указывают на крайне высокую степень селективности поглотителей – глин, суглинков и песков – для цинка, т. е. на его специфическую адсорбцию. В пределах обычного диапазона концентраций анионов от 0,005 до 0,1 моль л⁻¹ ионная сила и формирование комплексов с неорганическими ионами мало влияли на сорбцию Zn.

Поскольку некоторые анионы комплексуют металлы в большей степени, чем другие, было проведено несколько исследований влияния природы аниона на адсорбцию. М. Padmanabham [123] нашел, что адсорбция Zn на гетите была выше для Cl⁻, чем для NO³⁻, предположив, что формирование комплексных ионов благоприятствует специфической адсорбции. Хлорид, по-видимому, более прочно связывал Zn²⁺ (табл. 3.9), и это усиливало адсорбцию, особенно при низких значениях pH (4,0–4,5). При pH выше 6,0 различия были очень малы. М. А. Elrashidi и G. А. O'Connor [55] не нашли никаких различий в адсорбции Zn²⁺ на песчаном суглинке при pH 7,6 с использованием Cl⁻, NO³⁻ и SO₄²⁻. Эти авторы изучали также влияние на адсорбцию Zn²⁺ почвой концентрация аниона не влияла в пределах от 0,005 до 0,1 моль π^{-1} [55].

С фосфат-ионом, PO_4^{3-} , цинк образует труднорастворимое в воде соединение $Zn_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ (n = 2,0-4), которое растворяется в минеральных и уксусной кислотах, щелочах и аммиаке. Все добавки фосфата снижают водные концентрации цинка, тем самым увеличивая количество поглощенного металла. Обычным в природе фосфатным поверхностным и подповерхностным компонентом является апатит ($Ca_5(PO_4)_3OH$), который эффективно удерживает Zn и другие металлы (например, Cd, Ni, Pb и U) в загрязненных почвах или отложениях [91–94, 107, 108, 142]. Правильно подобранные добавки фосфата, могут эффективно снижать подвижность, биодоступность и токсичность металлов [95].

3.5. Комплексообразование цинка с органическими лигандами

Природное органическое вещество (например, гумусовое вещество (ГВ) – гуминовые (ГК) и фульвокислоты (ФК)) часто представлено в почвах и горных породах как в растворимой, так и в нерастворимой форме. Минеральные коллоиды, особенно глинистые, адсорбируют значительные количества органической материи, образуя устойчивые комплексы малой растворимости, и во многих случаях малорастворимая фракция может составлять более 50% от общего количества органического вещества. Механизм связи анионных органических соединений и отрицательно заряженной глинистой поверхности представляет собой либо образование катионного мостика, где адсорбируемый катион распределен между поглощающей поверхностью и органической молекулой, либо обмен лиганда с гидроксильными группами на оксидах или ребрах кристаллов глины [40].

Высокодисперсные минеральные частицы легко сорбируют природные органические соединения, например гумусовое вещество. Образование минералоорганических соединений в значительной степени изменяет поверхностные свойства минеральных компонентов твердой фазы и влияет на ее поглощающую способность, буферность и кислотность [125]. Тяжелые металлы оказываются включенными в пленки и сгустки, которые образуют микроагрегаты и адсорбируются на поверхности поглотителя [8, 20, 21].

Однако природное ГВ может образовывать также и растворимые комплексы с тяжелыми металлами. Р. Burba [39] получил коэффициенты распределения некоторых тяжелых металлов в системе «гумусовое вещество – целлюлоза как твердая фаза поглотителя» (pH 8, содержание ГВ и целлюлозы по 2 г π^{-1} , содержание каждого металла 80 мг π^{-1}) [39]. В при-сутствии ГВ значение K_d для цинка составило 6650 мл Γ^{-1} , а в отсутствие – $K_d \ge 10^5$ мл г⁻¹, т. е. гумусовое вещество удержало в растворе основную часть цинка, которая в отсутствие ГВ была бы адсорбирована экспериментальной твердой фазой. В этих условиях константа устойчивости поверхностного комплекса цинка с гумусовым веществом ($K_{yer} \ge 10^4$ л моль⁻¹) ниже, чем для комплекса Zn-целлюлоза ($K_{yer} \ge 2 \times 10^5$ л моль⁻¹) (табл. 3.11). В присутствии растворенной формы фульвокислоты адсорбция цинка глиной также снижается с увеличением концентрации ФК, и при pH < 7,5 сродство комплекса ФК-Zn к глине было заметно ниже, чем для гидроксокомплекса ZnOH⁺ [27]. Д. Л. Пинский и Б. Н. Золотарева [16] оценили состояние тяжелых металлов в растворах, содержащих фульвокислоты, при эквивалентной концентрации ФК и металлов и при различных значениях pH. Состояние элементов в растворе зависело от кислотности, и при pH 3 содержание свободных ионов цинка составляло почти 100%. С ростом рН их концентрация снижалась и при рН 5 составляла менее 50%.

Максимальная концентрация комплекса $Zn\Phi K^+$ была отмечена при pH 6,5 и достигала 95%, но при pH 8 концентрация фульватного комплекса снижалась до 65%, так как цинк при pH > 7 формировал значительное количество других, более устойчивых комплексов: $ZnOH^+$ и $ZnCO_3^0$ (табл. 3.9, 3.11). Суммарная концентрация Zn^{2+} и $Zn\Phi K^+$ в нейтральной и слабощелочной области pH была меньше 100%. Состояние цинка в системе «сорбент – раствор», содержащей фульвокислоты, в зависимости от природы поглотителя и pH раствора представлено в табл. 3.12. В табл. 3.13 показаны коэффициенты корреляции некоторых характеристик поглотителя и коэффициента распределения цинка при различных значениях pH.

Константы устойчивости K_{ycri} , рассчитанные для комплексов отдельных фракций растворимых *гуминовых кислот* с цинком, показывают четкую зависимость от размера молекул (табл. 3.14) [122].

В обоих случаях максимальные значения K_{ycr} (6,4 и 6,6) были получены для высокомолекулярной фракции, которая из-за своего низкого содержания в образце не оказала значимого влияния на общую константу

Метод	Лиганд	Источник	рН	$\log K_{\rm yct}$	Ссылка
	ФК	Почва В-горизонта, подземные воды	3,4–6,5	6,4	[58]
Метод 1. Ионный обмен 2. ИСЭ ⁽²⁾ 3. ИСЭ, ГФХ ⁽³⁾ 4. ГФХ 5. Ультра- фильтрация		Подземные воды	5	2,5	[13]
	ФК	Стандартная ФК	7,0	5,0	[75]
	ወК	В-горизонт подзолистой	3,0	2,2	[133]
	ΨΛ	ПОЧВЫ	5,0	3,6	[155]
		Почва:	6,5	2,8–4,9	
1. Ионный		бурый уголь	_	3,5	
оомен		торф	_	3,2	
	ГК	глина с высоким содержанием ОВ	_	2,8	[25]
		известковая гумусовая глеевая почва	-	3,7	
		подзолистая почва	_	4,9	
	ГВ	Природные воды и целлюлоза в качестве твердой фазы	8,0	≥ 4	[39]
2. ИСЭ ⁽²⁾	ФК	Природные воды, загрязнен- ные сточными водами	5,0	3,5	[145]
3. ИСЭ, ГФХ ⁽³⁾	ФК	Почва	4–5	3,0-3,7	
	ΓВ	Морские воды	8,0	5,0-5,9	[109]
4. ΓΦΧ	ФК	Торф	8,0	4,8	
	ФК	Морские донные отложения	8,0	4,8–6,4	[80]
5. Ультра-	ФК	Пруд в лесу	7,0	4,0–5,0	[38]
фильтрация	ГК	Болотные воды	6,25	4,8–5,1	[153]
			4,0	3,6	
6. Поляро- графия	ГК	Природные воды	5,0	4,5	[129]
r ·· r			6,0	4,7	
7. Метод	ФК	Городские почвы	5,0	4,0-8,7	[12]
не указан	ГК	Городские почвы	5,0	7,2	[14]

Определение констант устойчивости комплексов Zn–ГВ (K_{yct} , л моль⁻¹) различными аналитическими методами⁽¹⁾

⁽¹⁾ За основу приняты таблицы из работ [15, 122].
 ⁽²⁾ Ион-селективный электрод.
 ⁽³⁾ Гель-фильтрационная хроматография.

Исходный рН	Сорбент							
	Бентонит	Каолинит	Лёссовидный суглинок	Моренный суглинок	Чернозем			
3	Me	ФК	Me	ФК	Ме+ФК			
4	Me	Ме+ФК	Me	Ме+ФК	Me			
5	Me	Ме+ФК	Me	Me	Me			

Поглощение цинка и фульвокислот из растворов⁽¹⁾ природными сорбентами [16]

⁽¹⁾ Растворы готовились из навесок сухого препарата ФК и нитрата цинка.

Ме – преимущественное поглощение катионов металла. ФК – преимущественное поглощение фульвокислоты. Ме + ФК – одновременное поглощение катионов металла и ФК в соотношении 1 : 1.

Таблица 3.13

Коэффициенты корреляции между *K*_d цинка⁽¹⁾ и некоторыми физическими и химическими свойствами сорбентов⁽²⁾ [16]

Исходный рН	рН равновесного раствора	$ \begin{array}{c} VIIII^{(3)},\\ M^2 \ \Gamma^{-1} \end{array} $	ЕКО, мг-экв (100 г) ⁻¹	Са ²⁺ + Mg ²⁺ , мг-экв (100 г) ⁻¹
3	0,319	0,680	0,747	0,693
5	0,660	0,769	0,748	0,700

⁽¹⁾Поглощение из растворов с максимальной концентрацией металла и ФК в соотношении 1 : 1.

⁽²⁾Сорбенты перечислены в табл. 3.12.

(3) Удельная площадь поверхности.

устойчивости, K_{yct} , комплекса Zn–ГB, определяемую по формуле $K_{yct} = \sum k_{ycm} i \alpha_i$, где α_i – доля *i*-ой фракции в образце. Общие константы устойчивости, K_{yct} , полученные для комплексов Zn с изученными водными комплексами ГB (log $K_{yct} = 4,5$ и 4,7), сопоставимы с теми, о которых сообщается в литературе (табл. 3.11).

Сравнение комплексующей способности ГК и ФК показало, что для гуминовых кислот она была выше, чем для фульвокислот [7]. Тем более что со временем комплексующая способность ФК падает.

Авторами [2] была рассчитана максимальная сорбционная емкость (Q_{max}) гуминовых кислот, выделенных из окисленных бурых углей, для цинка: $Q_{\text{max}} = 58,9 \text{ мг г}^{-1}$.

Органические комплексы лигандов чувствительны к изменениям кислотно-щелочного равновесия, и следовательно, pH будет влиять на характер адсорбции металлов как твердым, так и растворенным органическим

Образец ГВ	Фракция ⁽¹⁾ , кДа	РОУ ⁽²⁾ , %	ГВ, моль л ⁻¹	С _{Zn <i>i</i> связ / С_{Zn}⁽³⁾}	$\log K_{\text{уст }i},$ $\log (л моль^{-1})$
	> 10 ⁵	6	$1,3 \times 10^{-6}$	3,07	6,4
1	$10^4 - 10^5$	87,3	$7,6 \times 10^{-5}$	0,30	3,6
1	$10^3 - 10^4$	4,3	$3,7 \times 10^{-5}$	0,29	3,9
	Образец в целом	-	-	-	$\log K_{\rm ycr} = 4,5$
	> 10 ⁵	3	$6,7 \times 10^{-7}$	2,72	6,6
2	$10^4 - 10^5$	78,7	$6,7 \times 10^{-5}$	4,46	4,8
2	$10^{3}-10^{4}$	14,6	$1,3 \times 10^{-4}$	2,93	4,3
	Образец в целом	-	_	-	$\log K_{\rm ycr} = 4,7$

Значение констант устойчивости комплексов Zn с различными фракциями образцов ГВ и общая константа устойчивости [122]

⁽¹⁾ Молекулярная масса.

⁽²⁾ Растворенный органический углерод.

⁽³⁾Отношение содержания связанного Zn к общему содержанию.

веществом. Авторы [128] предположили, что содержание Zn в почвенном растворе увеличивалось при pH > 7 благодаря повышению растворимости органического вещества в щелочных условиях, которое способно связать Zn в растворимые комплексные соединения. Растворимость Zn, сорбированного как комплекс с гуминовыми кислотами, увеличивалась как при низком (4,5), так и при высоком pH [158]. При низком pH протоны конкурируют с ионами металла, а при высоком pH гуминовые кислоты более растворимы [6], и металл присутствует как растворимая разновидность в виде комплекса. Таким образом, pH в значительной степени определяет характер и степень влияния органического вещества на адсорбцию цинка почвами [139].

Известно, что в муниципальных и промышленных отходах с высоким содержанием ОВ растворимые органические лиганды уменьшают адсорбцию металла и способствуют его миграции. Эти лиганды являются или низкомолекулярными органическими кислотами, или растворимыми гуминовыми или фульвокислотами [73]. Промышленные отходы, содержащие существенные количества тяжелых металлов и синтетических органических соединений, например этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТА) и диэтилентриаминпентауксусную кислоту (ДТПА), создают потенциальную опасность загрязнения водоносного горизонта. В этом случае бо́льшая часть привнесенного Zn может находиться в подвижных формах, которые увеличивают возможность загрязнения подземных вод [55]. Эксперименты, проведенные с синтетическими хелатами типа ЭДТА и НТА (нитрилотриуксусная кислота), показали увеличение миграции цинка в колонках почвы, где Zn переходил в потенциально подвижные формы [138].

Для изучения влияния синтетического органического вещества на сорбцию Zn был проведен эксперимент [55], позволивший оценить конкуренцию между почвой и ЭДТА за связывание металла. Результаты показали, что Zn сильно комплексовался ЭДТА, которая способна эффективно конкурировать с участками почвы, сорбирующими Zn. Этого можно было ожидать, сравнивая константы устойчивости прочного комплексного соединения Zn–ЭДТА (log $K_{ycr} \sim 17$ [105]) и, например, комплекса цинка с почвенной фульвокислотой, для которого эта величина в 5–7 раз меньше (2,2 при pH 3 и 3,7 при pH 5 [19]) (см. табл. 3.11). Полученные данные также показали, что при поступлении цинка в почву, содержащую ЭДТА, он легко связывался в комплексные хелатные соединения [55].

Однако в почвах цинк не склонен к значительному комплексованию природным РОВ, и растворимые формы Zn представлены, в основном, свободным катионом. В экспериментах [6] сорбция происходила при концентрации $Zn^{2+} < 10$ мг π^{-1} , и при небольших степенях насыщения ГК ионом цинка (< 15%) концентрация Zn^{2+} в растворе оставалась достаточно высокой. Было получено уравнение линейной регрессии для растворимого цинка в почве [111]:

$$\log c = 4,44 - 0,71 \text{ pH} + 0,68 \log q, \quad r = 0,859,$$

где c – концентрация, измеряется в мкг л⁻¹, q представляет общее содержание металла в мг кг⁻¹ сухой почвы. Уравнения линейной регрессии показывают, что наиболее значимыми параметрами для растворимости цинка были рН и log q (p < 0,0001). Вероятно, бо́льшая прогнозируемость растворимости Zn в почвах с использованием простых свойств связана именно со склонностью этого металла находиться в растворе в катионной форме, не связанной в комплексные соединения [111] (рис. 3.10). Как полагают авторы [14, 17], в почвах значительная часть цинка удерживается за счет специфического поглощения.

3.6. Конкуренция с тяжелыми металлами

Тяжелые металлы, такие как Zn, Cd, Pb, Ni и Cu, прочно удерживаются на специфических адсорбирующих участках поверхности оксидов, глинистых минералов и органического вещества в почвах и горных породах [77, 116]. Присутствие других металлов может влиять на сорбцию Zn, особенно при высоких концентрациях конкурирующих металлов и ограниченном количестве сорбционных участков. Чем выше атомный вес конкурирующих ионов металла, тем сильнее они препятствуют сорбции цинка [97]. Влияние отдельных двухвалентных катионов на адсорбцию Zn^{2+} на примере глинистого суглинка Mormon и глины Willows показано в табл. 3.15. Для четырех изученных конкурирующих катионов снижение адсорбции цинка было минимальным с Mn^{2+} , наибольшим с Hg^{2+} и промежуточное влияние оказывали Cu^{2+} и Fe²⁺.

Влияние Ni и Cu на сорбцию Zn оказалось существенным только тогда, когда концентрация металла в жидкой фазе была выше сорбционной емкости поглотителя. В этом случае медь более эффективно, чем никель, снижала адсорбцию цинка [55, 118]. Так, в экспериментах [100] (табл. 2.2, рис. 2.4) при концентрациях Zn 100 мкг мл⁻¹ или меньше в присутствии Cu (25 мкг мл⁻¹) цинк практически не сорбировался суглинком Solano (рис. 3.11, кривая 4). При самой большой порции добавленного Zn его сорбция снизилась в присутствии Cu на 68% для суглинка Solano (кривые 3 и 4) и на 28% для глинистого суглинка Butano (кривые 1 и 2). В исследовании [98] было показано, что при совместной адсорбции Cu, Cd и Zn некоторыми кислыми почвами предпочтительно сорбировалась медь по сравнению с цинком и присутствие Cu подавляло сорбцию Zn.

М. А. Elrashidi и G. А. O'Connor [55] провели эксперимент для изучения влияния Сu и Ni на сорбцию Zn девятью образцами почв и пород из Нью-Мексико (включая пять образцов, отобранных на участках размещения отходов) с различными физическими и химическими свойствами. Присутствие и Ni, и Cu заметно понижало процент сорбированного Zn в глинистом песке Tuff (табл. 3.16). Медь более эффективно, чем Ni, уменьшала сорбцию Zn, что можно приписать различию в атомном весе этих двух металлов [97]. На конкуренцию Ni или Cu с Zn влияет как сорбционная способность поглотителя, так и концентрация металла в растворе. В эксперименте [55] количество металла в почвенном растворе превышало сорбционную способность глинистого песка Tuff: это и позволяло Ni или Cu

Таблица 3.15

	Концентрация Zn, ppm			
Ионы	1000 0 1000	конечная		
исходная		Willows, глина	Mormon, глинистый суглинок	
Zn ²⁺	16,0	0,19	3,30	
$Zn^{2+} + Mn^{2+}$	То же	0,26	4,75	
$Zn^{2+} + Fe^{2+}$	— » —	0,45	6,65	
$Zn^{2+} + Cu^{2+}$	— » —	0,30	7,61	
$Zn^{2+} + Hg^{2+}$	— » —	0,85	8,80	

Влияние конкурирующих двухвалентных катионов на адсорбцию цинка [97]

Сорбировано Zn, мг (100 г)⁻¹



Рис. 3.11. Влияние присутствия Си на количество Zn, сорбированного суглинками Solano и Butano [100]

Условия эксперимента: исходная концентрация Cu 25 мкг мл⁻¹; отношение «твердая фаза / раствор» = 0,05 г мл⁻¹.

эффективно конкурировать с Zn. Для почв с высокой сорбционной способностью в почвенном растворе должны присутствовать более высокие концентрации металлов, чтобы началась заметная конкуренция.

Как отмечалось выше, на адсорбцию цинка существенно влияет температура. Зависимость от температуры конкурентной сорбции цинка природными глинами в присутствии меди N. Y. Dho и S. R. Lee сравнили с индивидуальной сорбцией цинка [53]. Авторы провели комбинированный

Таблица 3.16

Исходное отношение	Адсорбция Zn в системе Zn-металл, % ⁽²⁾			
[Zn] : [металл], % ⁽¹⁾	Zn–Ca ⁽³⁾	Zn–Ni	Zn–Cu	
25	$63,74\pm0,04$	$39,43 \pm 0,06$	$15,\!19\pm0,\!05$	
50	$46,72\pm0,06$	$31,\!97\pm0,\!08$	$18,\!83\pm0,\!08$	
75	$37,06 \pm 0,06$	$30,\!27\pm0,\!04$	$19,\!99\pm0,\!07$	
100	30,29 ± 0,16	_	_	

Влияние Ni и Cu на сорбцию Zn глинистым песком Tuff [55]

⁽¹⁾ Исходная суммарная концентрация всех металлов в каждой системе – 1000 ppm.

⁽²⁾ Рассчитана как отношение сорбированного количества Zn к добавленному.

⁽³⁾Концентрация Са обеспечивает аналогичную Ni или Cu ионную силу раствора.

анализ адсорбции и последовательной экстракции, охватывающий пять фаз адсорбированного металла (обменная, карбонаты, оксиды Mn, органическое вещество, оксиды Fe). В случае индивидуальной адсорбции Zn с увеличением температуры от 15 до 55°С поглощение обменной фазой уменьшилось с 65 до 40%, но поглощение карбонатами увеличилось с 30 до 40%. Однако при конкурентной адсорбции цинка с медью Zn в основном присутствовал в обменной фазой снизилась только на 10%.

Связь цинка с обменной фазой как в индивидуальной, так и конкурентной сорбции можно объяснить, сравнивая результаты, полученные в [72] для распределения ионов цинка в поровом растворе (табл. 3.1), и результаты расчета форм нахождения цинка в присутствии меди, полученные в работе [53] (табл. 3.17). В обоих случаях в интервале pH 4–6 почти весь цинк находился в форме свободного иона, т. е. практически не изменял своего состояния в присутствии меди.

Из табл. 3.18 для индивидуальных фаз Zn можно вывести следующий относительный порядок значений константы энергии связи (*K*_L):

Fe-оксиды > Mn-оксиды > органическая > карбонаты > обменная,

и адсорбционной способности (Q_{max}):

обменная > карбонаты > Мп-оксиды > органическая > Fe-оксиды.

Таким образом, максимальная адсорбционная способность для Zn относилась к обменной фазе как при индивидуальной, так и при конкурентной адсорбции (табл. 3.18); наибольшим сродством при индивидуальной адсорбции цинка обладали фазы оксидов железа и марганца.

Адсорбция цинка в присутствии меди на участках специфической сорбции (рис. 3.12б) была невелика [53]. В обменной фазе количество адсорбированного цинка снижалось в присутствии меди примерно вдвое (рис. 3.12а). Следовательно, медь в значительной степени подавляла адсорбцию Zn, и для

Таблица 3.17

Donya Zn	рН				
Форма 211	4	5	6		
Осажденный	0	0	0		
Растворенный:	100	100	100		
Zn ²⁺	99,9	99,2	95,8		
ZnHCO ₃ ⁺	_	_	3,9		

Результаты расчета распределения форм цинка (%) программой MINTEQA2 для смешанного раствора Zn и Cu [53]

Таблица 3.18

A		15°C			25°C			40°C			55°C	
фаза	<i>К</i> _L , л мг ⁻¹	$egin{array}{c} Q_{\max}, \\ {}_{ m M\Gamma} \Gamma^{-1} \end{array}$	r^2	<i>К</i> _L , л мг ⁻¹	$egin{array}{c} Q_{\max}, \ \mathbf{M} \Gamma \ \Gamma^{-1} \end{array}$	r^2	<i>К</i> _L , л мг ⁻¹	$egin{array}{c} Q_{\max}, \ M\Gamma \ \Gamma^{-1} \end{array}$	r^2	$K_{ m L},$ л мг $^{-1}$	$Q_{\max},$ мг г $^{-1}$	r^2
Индивидуальная	адсорбці	ıя Zn										
Обменная	0,03	2,836	0,99	0,029	2,7	0,99	0,028	2,6	0,99	0,027	2,5	0,99
Карбонаты	0,102	0,808	0,99	0,12	1,09	0,99	0,2	1,59	0,99	0,22	1,865	0,98
Мп-оксиды	0,213	0,069	0,99	0,242	0,124	0,99	0,372	0,131	0,99	0,423	0,175	0,99
OB	0,197	0,034	0,99	0,239	0,055	0,99	0,363	0,112	0,99	0,362	0,111	0,99
Fe-оксиды	0,291	0,019	0,99	0,317	0,031	0,99	0,632	0,055	0,99	0,818	0,074	0,99
Общая сорбция	0,046	3,9	0,99	0,064	4,298	0,99	0,09	4,424	0,99	0,1	4,721	0,99
Конкурентная а	дсорбция	Zn в прису	утствии	u Cu								•
Обменная	0,057	1,51	0,99	0,064	1,252	0,99	0,057	1,26	0,99	0,037	1,2	0,94
Карбонаты	-	-	_	-	-	-	-	-	-	-	-	_
Мп-оксиды	_	_	-	-	-	-	-	_	-	-	_	-
OB	_	_	_	_	_	_	-	_	-	-	_	_
Fe-оксиды	_	_	-	_	_	-	-	_	-	—	_	-
Общая сорбция	0,093	1,7	0,99	0,11	1,49	0,99	0,22	1,3	0,99	0,185	1,48	0,99

Значения параметров модели Ленгмюра для индивидуальной и конкурентной адсорбции Zn при различной температуре [53]

q, M Γ K Γ^{-1}



Рис. 3.12. Изотермы индивидуальной и конкурентной адсорбции Zn при четырех различных температурах [53]

обменной фазы эта тенденция становилась особенно заметной с увеличением концентрации Zn (рис. 3.12а). При конкуренции с Cu общая адсорбционная способность поглотителя для Zn снижалась приблизительно на 66%. Это было вызвано уменьшением адсорбции Zn карбонатами по сравнению с индивидуальной адсорбцией. Из результатов расчета по геохимической модели (табл. 3.17) следует, что в условиях конкуренции Zn присутствовал главным образом в растворенной форме, но, согласно результатам экспериментов (рис. 3.12), некоторую его часть удерживали карбонаты. Эти различные выводы позволили предположить, что цинку было легче осаждаться в форме карбоната, поскольку поверхности частиц почвы предоставляют хорошие участки для ядрообразования, где осаждение может идти с бо́льшей скоростью [162].

При индивидуальной адсорбции Zn для концентраций ниже 50 мг л⁻¹ поглощение цинка во всем температурном диапазоне преимущественно приходилось на фазу карбонатов (рис. 3.13). Но при концентрациях выше 50 мг л⁻¹ цинк в основном адсорбировался в обменной фазе. Доля адсорбции в обменной фазе увеличивалась с ростом концентрации. При повышении температуры доля Zn в обменной фазе уменьшалась примерно на 25%, а в фазе карбонатов – увеличивалась примерно на 10%.

При конкурентной адсорбции с Си доля Zn в обменной фазе была выше 90%. С ростом температуры немного увеличилась доля адсорбции в фазе карбонатов, и только около 80% адсорбции происходило в обменной фазе. Присутствие основного количества Zn в обменной фазе означает, что при изменении условий в системе «вода – порода» подвижность цинка может существенно возрасти по сравнению с подвижностью меди.

Термодинамические параметры для индивидуальной и конкурентной адсорбции Zn (изменение энтальпии и энтропии) представлены в табл. 3.19. Изменение энтальпии адсорбции обменной фазы во всех экспериментах было отрицательным – реакция экзотермическая. Адсорбционные реакции для других участков специфической адсорбции (карбонаты, оксиды Fe и Mn и OB) были эндотермическими, т. е. изменение энтальпии адсорбции > 0, и поэтому константа равновесия адсорбции и адсорбционная способность увеличивались пропорционально температуре (K).

Была изучена конкурентная адсорбция Zn, Cd, Cu и Pb на *оксидах марганца* [31–32]. Авторы сообщили о значительном снижении адсорбции цинка в присутствии кадмия, а когда к системе добавляли еще и свинец в той же концентрации, происходило снижение адсорбции и Zn, и Cd. Аналогичные результаты на MnO₂ были получены для Cd, Zn и Ca [31].

Изучение конкурентной адсорбции на аморфном *оксигидроксиде железа* в системах, содержащих пары металлов-адсорбатов, показало, что поверхность аморфного оксигидроксида железа имеет участки, которые являются селективными для того или иного металла. Таким образом, например, для пары Cd–Cu, когда медь связывается с поверхностью, она занимает участки, отличные от тех, которые занимает Cd.

В системе Cd–Zn предпочтительные участки для Cd очевидно не накладываются на предпочтительные участки для Zn, поскольку при добавлении Zn к системе адсорбция Cd фактически не изменилась, даже при отношении (Zn)T : (Cd)T = 100. Подобные результаты были получены в экспериментах по конкурентной адсорбции Zn–Co [32].



Рис. 3.13. Результаты индивидуальной и конкурентной адсорбции Zn для каждой фазы при различной температуре [53]

Таблица 3.19

A 10000000000000	Индивидуалы	ная адсорбция	Конкурентная адсорбция с Си		
фаза	<i>ΔН</i> , кДж моль ⁻¹	Δ <i>S</i> , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	<i>ΔН</i> , кДж моль ⁻¹	Δ <i>S</i> , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	
Обменная	-1,7	-35,1	-8,6	-52,6	
Карбонаты	16,2	37,0	—	_	
Мп-оксиды	14,2	36,1	-	-	
OB	12,9	31,5	_	_	
Fe-окси ды	21,6	63,9	—	_	
Общая сорбция	15,0	26,9	15,5	34,8	

Термодинамические параметры для индивидуальной адсорбции Zn и конкурентной адсорбции Zn с Cu [53]

По итогам исследования [32] была предложена гипотеза о том, что поверхность твердой фазы оксидов железа состоит из дискретных групп участков с различными характеристиками связывания. Относительные силы связывания этих участков отличаются для Cd, Cu, Zn, Pb.

3.7. Корреляционный и регрессионный анализ влияния различных факторов на сорбцию цинка

В упомянутом выше исследовании [127] различных факторов, влияющих на коэффициент распределения цинка, была выявлена отрицательная корреляция между исходной концентрацией Zn в растворе и значениями K_d (см. раздел 2.5, табл. 2.11, рис. 2.9). Значения коэффициента распределения значительно возрастали с увеличением емкости катионного обмена поглотителя (см. табл. 2.10). Наибольшее значение К_d имели глины с высокой обменной способностью, а наименьшее – песчаный суглинок с низкой ЕКО. Значения K_d также позволяют предположить связь с содержанием конкурирующих макрокатионов: глина и суглинок с большим количеством легкообмениваемых катионов продемонстрировали большую адсорбцию и более высокие значения K_d, чем песчаный суглинок (табл. 2.10) [127]. Это могло быть также обусловлено большим количеством обменных участков, доступных для металла. Гетерогенный характер поглотителя определенно влияет на адсорбционные свойства, оказывая прямое воздействие на сорбцию и миграцию растворенного вещества [152]. Многие авторы [55, 65, 135] отмечали, что содержание глины, ОВ и ЕКО являются важными факторами для сорбции Zn почвами. Кроме того, было показано [154], что для известковых почв на максимумы адсорбции Ленгмюра влияли эквивалент карбоната и ОВ.

Для изучения корреляции между адсорбцией цинка и свойствами почв и почвенных растворов Р. R. Anderson и Т. H. Christensen [24] провели серию экспериментов по адсорбции Zn при низких равновесных концентрациях (40–1480 мкг л⁻¹) из раствора, содержащего несколько металлов, на образцах 38 различных сельскохозяйственных почв, отобранных с трех глубин. Значения K_d для Zn охватывали широкий диапазон: от 1 до 3540 л кг⁻¹. Значимые корреляции (p < 0,0005) между коэффициентами распределения и характеристиками почвы показаны в табл. 3.20.

Статистический анализ показал, что на сорбцию Zn почвами и породами влияли значения рН и ЕКО, а также присутствие глин и оксигидроксидов Fe и Mn. Не было отмечено значимой корреляции с содержанием органического углерода. По экспериментальным данным методом пошаговой регрессии было построено эмпирическое соотношение для оценки значений коэффициентов распределения в зависимости от характеристик поглотителя.

$$\log K_{\rm d} = 0,792 \text{ pH} + 0,194 \log (Mn_{\rm o}) + 0,822 \log (EKO) - 3,361.$$

Второе, более простое, соотношение было выведено из упрощенной реакции сорбции металла:

$$S-H_{\alpha} + Me^{2+} \rightarrow S-Me + \alpha H^{+},$$

где S–H_{α} представляет связывающие поверхностные участки; Me²⁺ – растворимая форма металла; S-Me - связанный металл; протонный коэффициент α – число протонов, выделенных при связывании металла. Константу равновесия, К_{равн}, для этой реакции можно записать в виде:

$$K_{\text{равн}} = \frac{(\text{S}-\text{Me}) (\text{H})^{\alpha}}{(\text{Me}) (\text{S}-\text{H}_{\alpha})}.$$

Таблица 3.20

Коэффициенты значимой корреляции ($p \le 0.0005$) между K_d цинка и характеристиками почв (N = 117) [24]

pН	ЕКО	Глина	$\mathrm{Fe}_{d}^{(1)}$	Mn _o	Feo	$\mathrm{OY}_{\mathrm{NaOH}}$	A1 _d
0,95	0,57	0,48	0,45	0,39	0,46	—	$\substack{-0,62\\ (-0,18)^{(2)}}$

⁽¹⁾ Индексы – использованные экстрагенты: _d – дитионит + цитрат Na, _o – оксалат аммония, _{NaOH} – NaOH. ⁽²⁾ В скобках – частный коэффициент корреляции при постоянном pH.

Подстановка в эту формулу $K_d = (S-Me) / Me$ и решение полученного уравнения в логарифмической форме дает соотношение:

$$\log (K_{\rm d}) = \alpha \, \mathrm{pH} + \log (K_{\mathrm{paBH}} \, (\mathrm{S-H}_{\alpha})). \tag{3.1}$$

Вывод этого уравнения предполагает избыток поверхностных связывающих участков и зависимость выделения протонов от pH системы. В табл. 3.21 приведено наилучшее значение протонного коэффициента (α) и отсечки линии регрессии для оценки log K_d по уравнению 3.1 (использовались низкие концентрации металла). Таким образом, по мнению авторов [24], при низких концентрациях Zn разумные оценки коэффициента распределения можно получить из этого уравнения, определяя только pH системы.

Изменения ионной силы и состава жидкой фазы влияют на поверхностные свойства поглотителя и меняют его способность сорбировать ионы металла [121]. Изменения отношения «твердая фаза / раствор» могут влиять на формы цинка в водной фазе [63]. Уменьшение ионной силы в растворе в результате роста этого отношения может приводить к заметным изменениям состава ионных пар, концентраций свободного гидратированного иона металла и реакций комплексообразования. Так, в исследовании [74] наклон линии, связывающей log [Zn²⁺] с pH, менялся в зависимости от отношения «твердая фаза / раствор» следующим образом:

$$\log [Zn^{2^+}] = -0,67 \text{ pH} - 2,97; r = 0,95;$$
 полевая влагоемкость.
 $\log [Zn^{2^+}] = -0,59 \text{ pH} - 4,46; r = 0,95;$ «твердая фаза / раствор» = 1 : 5.
 $\log [Zn^{2^+}] = -0,32 \text{ pH} - 6,95; r = 0,68;$ «твердая фаза / раствор» = 1 : 10.

R. P. T. Janssen с соавт. [84] представили общие уравнения регрессии для полевых значений коэффициента распределения, основанные на доступных и легко определяемых характеристиках поглотителя. Был проведен

Таблица 3.21

Наилучшие значения протонного коэффициента (α)
и отсечки линии регрессии для оценки $\log K_{\rm d} \operatorname{Zn} (\pi \operatorname{Kr}^{-1})$
из уравнения 3.1 [24]

$\alpha^{(1)}$	Отсечка ⁽¹⁾	r^2	N ⁽²⁾
$0,\!89\pm0,\!05$	$-3,16 \pm 0,31$	0,906	114

⁽¹⁾ ± 95% доверительный интервал.

⁽²⁾ Объем выборки, явные выбросы были удалены.

анализ 20 образцов различных необрабатываемых почв с повышенным содержанием тяжелых металлов. При этом использовались полевые значения $K_{\rm d}$, а в число независимых переменных были включены характеристики как твердой фазы, так и почвенного раствора. В твердой фазе авторы определяли pH, содержание органического вещества, глины, ЕКО и содержание слабоокристаллизованных и аморфных оксигидроксидов Al и Fe (оксалат-растворимые Fe_o и Al_o). В почвенном растворе были определены pH, концентрации тяжелых металлов, макроионов и растворенного органического углерода, проводимость электролита (ПЭ). Ионная сила раствора рассчитывалась по эмпирическому уравнению:

$$I = 0,013 \ \Pi \Theta$$

где *I* измеряется в моль π^{-1} , ПЭ – в дСм м⁻¹ [164]. Подробности расчета содержания металлов и определения полевых значений K_d представлены в [85].

Простая линейная регрессия величины K_d цинка (л кг⁻¹) по наиболее важному фактору – pH – дала уравнение, показавшее высокую корреляцию ($r^2 = 0.85$):

$$\log K_{\rm d} = 0.61 \text{ pH} - 0.65. \tag{3.2}$$

Таким образом, величина pH дает основной вклад в значение величины K_d и является важным показателем, определяющим степень адсорбции цинка на поверхности оксигидроксидов металлов с образованием гидроксидных связей между поверхностью и цинком.

Для множественной регрессии независимые переменные выбирались с помощью метода главных компонентов. Множественная регрессия для K_d цинка по уравнениям вида

$$\begin{split} \log K_{\rm d} &= a \cdot \mathrm{pH} + b \cdot \log \left(\% \text{ OB}\right) + c \cdot \log \left(\% \text{ глины}\right) + d \cdot \log \left(\mathrm{Fe_o}\right) + e \cdot \log \left(\mathrm{Al_o}\right) + \\ &+ f \log \left(\mathrm{POY}\right) + g \cdot \log \left(I\right) + h \end{split}$$

и без параметров раствора

 $\log K_{\rm d} = a \, \text{pH} + b \, \log (\% \, \text{OB}) + c \, \log (\% \, \text{глины}) + d \, \log \, (\text{Fe}_{\rm o}) + e \, \log \, (\text{Al}_{\rm o}) + f$

привела к уравнению 3.2, т. е. вклад других переменных был незначим.

Авторы [84] сравнили результаты расчета значения K_d для цинка по уравнению 3.2 и данные из [69] и [155] (рис. 3.14). В последнем случае среднее отклонение и его стандартное отклонение составили 0.39 ± 0.03 .





Рис. 3.14. Сравнение измеренных значений log K_d (л кг⁻¹) для цинка из [69] и [155] и прогнозных значений log K_d по уравнению 3.2 [84]

4. АНТРОПОГЕННЫЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ И ПОВЕДЕНИЕ ЦИНКА В ПОЧВАХ И ПОРОДАХ

4.1. Применение осадка сточных вод и других органических удобрений

Использование осадка сточных вод (ОСВ) в качестве удобрения создает многочисленные проблемы из-за значительных концентраций токсичных металлов, органических веществ и патогенов, обычно присутствующих в этих отходах. Из ОСВ, внесенного в почву, токсичные следовые металлы могут мигрировать к подземным водам. В типичном осадке муниципальных сточных вод цинк присутствует в количестве до 2000 мг кг⁻¹. Диапазон содержания цинка в ОСВ оценивался от 72 до 49 000 мг кг⁻¹ [141]. Была отмечена чрезвычайная изменчивость состава органических веществ, поступающих от различных предприятий по обработке сточных вод, а также стоков от свалочных захоронений. Экстрагируемость следового металла не только изменялась с увеличением его общего содержания, но и заметно варьировала в разнообразных ОСВ. Например, доля общего металла, экстрагированного уксусной кислотой, зависела от источника осадка, т. е. в ОСВ различного происхождения этот металл, видимо, присутствовал в разных формах. Кроме того, начальная анаэробная инкубация ОСВ приводила к пониженным уровням металлов, в том числе и цинка, экстрагируемых уксусной кислотой. Последующая аэробная инкубация заставляла металлы преобразовываться в катионные формы, экстрагируемые уксусной кислотой. Так, на начальной стадии эксперимента со смесью почвы и ОСВ 95-100% растворенного Zn составляли катионы, 5-8% амфотерные соединения и 2,5% соединения с нулевым зарядом. Через 5 лет хранения почти весь водорастворимый Zn в том же самом осадке присутствовал в катионных формах [43, 101]. Дополнительные факторы, связанные со стабильностью металлов в почвах, удобренных ОСВ, - это скорость и степень разложения органического вещества осадка с выделением металлов, первоначально хелатированных органическими соединениями [141].

Были проведены полевые исследования поведения металлов в почвах и почвенных растворах через 7 лет после обработки почв сброженным осадком сточных вод [43]. Последствия применения ОСВ оценивались путем сравнения с контрольным участком, который не обрабатывался. Полученные результаты позволили выявить основные характерные изменения. Содержание OB в почве показало небольшое изменение в пределах 0–40 см (предположительно прежний пахотный слой) и далее на глубине 40–60 см снижалось. Напротив, щелочность и концентрация POУ были наиболее высокими в слое 0–20 см и затем устойчиво уменьшались с глубиной. Даже через 7 лет на удобренных площадках оставалось больше органического вещества, чем на контрольных, вплоть до глубины 40–60 см. Содержание Zn в почве после применения осадка было повышено везде по профилю, но больше в поверхностном слое 0–20 см и уменьшалось с глубиной. На всех глубинах содержание Zn коррелировало с POУ.

Хотя в результате применения ОСВ концентрации Zn в почвенном растворе через 7 лет остались повышенными по всему профилю, они все же были очень низки и уменьшались с глубиной. Поэтому поступление цинка в подземные воды в будущем кажется маловероятным. Возможно, при более высоких концентрациях Zn в растворе, которые имели место в первые годы после применения осадка, часть цинка, мигрировавшая до горизонта 40–60 см или ниже, могла осаждаться из-за более высокого pH, а другая часть могла достигать подземных вод [43].

В почвах, куда вносился ОСВ, подвижность Zn зависела от pH почвы и количества добавленного цинка. Некоторые авторы полагали, что адсорбция Zn почвами связана, в основном, со значительным количеством неорганических обменных участков и безразлична к добавкам органических отходов [54, 125, 159]. Так, обычные органические удобрения не влияли на подвижность Zn. Например, обработка почв Индии осадком сточных вод и угольной золой повышала значения коэффициента распределения цинка (до 1,7 раза) (табл. 4.1), но K_d не коррелировал с содержанием органического углерода [157].

Влияние различных органических добавок на адсорбционные свойства почв при низких и высоких концентрациях цинка было оценено в [139]. Две почвы (Сесіl с тонкой структурой и преобладанием каолинита и Norfolk с грубой структурой, где доминирует кварц с меньшими количествами вермикулита и каолинита) обрабатывались пятью видами органических отходов и гуминовой кислотой. Один адсорбционный эксперимент был выполнен для низких концентраций цинка – 1 ммоль π^{-1} при pH от 4 до 8. Самая высокая изменчивость адсорбции Zn среди органических обработок имела место при pH 6, с меньшим диапазоном для глинистой почвы (pH 5–6) и с более широким диапазоном для песчаной почвы (pH 5–7). Поэтому второй эксперимент проводился при постоянном pH 6 для различных концентраций Zn, от 0 до 4 ммоль π^{-1} . Адсорбция соответствовала изотерме Ленгмюра с двумя участками и была выше для глинистой почвы Сесіl. Для этой почвы органические добавки на максимум адсорбции не влияли, а для песчаной почвы Norfolk максимум адсорбции повышался по сравнению с контролем при всех добавках. Таким образом, **органические добавки оказывают большее влияния на адсорбцию цинка песчаными, чем глинистыми почвами**.

Почва	Состав смеси	$K_{ m d}$, л кг $^{-1}$
	Контроль	6,3
Песчано-илистый суглинок,	УЗ 100%	8,4
каолинит	OCB 50% + Y3 50%	8,1
	OCB 100%	8,0
	Контроль	52
Песчано-глинистый суглинок,	УЗ 100%	77
каолинит	OCB 50% + Y3 50%	88
	OCB 100%	90
	Контроль	171
Глина, монтмориллонит	УЗ 100%	180
	OCB 50% + Y3 50%	193
	OCB 100%	190

Значения коэффициента распределения (*K*_d) тяжелых металлов в различных смесях почв с угольной золой (УЗ) и ОСВ [157]

Отметим, что в рассмотренных выше экспериментах [157] (табл. 4.1) использовались только глины и суглинки. Промышленный ОСВ и ГК увеличили адсорбцию Zn больше, чем компосты и солома. Адсорбция цинка песчаной почвой, смешанной с подстилкой с птицефермы, была ниже, чем в контроле. Значения параметров Ленгмюра для участков кривых с *низкими концентрациями Zn* приведены в табл. 4.2. Значения энергии связи для глины Cecil с добавкой органических материалов были выше, чем в контрольном образце. Для песка Norfolk все органические материалы значимо увеличили коэффициент энергии связи по сравнению с контролем.

При высоких концентрациях для глинистой почвы Cecil с более тонкой структурой и бо́льшим количеством адсорбционных участков, чем в песчаной почве Norfolk, адсорбционная способность контрольной почвы была намного выше и влияние обработки на сорбцию цинка оказалось слабым, за исключением промышленного ОСВ и ГК (табл. 4.3).

Значительное влияние концентрации цинка на его поведение в почвах, обработанных ОСВ, отмечалось в [125]. При высоких концентрациях металла в растворе K_d был близок к значениям в необработанных почвах и влияние ОСВ было незначительным (рис. 4.1). Для низких концентраций цинка предельная сорбционная емкость твердой фазы почв в результате обработки возрастала на 75% и значения K_d металла также увеличивались. Адсорбция цинка происходила по уравнению Ленгмюра, максимумы адсорбции в результате обработки возрастали в 1,7 раза (табл. 4.4).

	Почва Cecil, глин	нистая (каолинит)	Почва Norfolk, песчаная (кварц)		
Отходы	$Q_{ m max}$, ммоль кг $^{-1}$	$K_{ m L}$, л кг $^{-1}$	$Q_{ m max}$, ммоль кг $^{-1}$	$K_{ m L},$ л кг $^{-1}$	
CC	10,2 ^{a (2)}	19,4 ^a	7,5 ^a	8,7 ^б	
SMC	8,94 ^a	29,9 ^a	6,9 ^a	31,2 ^a	
PL	10,8 ^{аб}	15,8 ^{aб}	5,8 ^a	10,6 ^б	
CL	12,3 ^a	10,7 ^б	7,5 ^a	11,0 ⁶	
ISS	14,4 ^a	23,8 ^a	8,7 ^a	19,8 ^a	
НА	14,9 ^a	27,5 ^a	10,7 ^a	20,0 ^a	
CTL	8,29 ⁶	15,2 ⁶	7,7 ^a	4,2 в	

Константы Ленгмюра для адсорбции Zn двумя почвами, удобренными шестью органическими материалами, для участка кривой с низкими концентрациями Zn [139]

⁽¹⁾ СС – коммерческий компост, SMC – истощенный грибной компост, PL – опилки с птицефермы, CL – хлопковая солома, ISS – промышленный осадок сточных вод, HA – гуминовая кислота, CTL – контроль.

⁽²⁾ Значения с одинаковой буквой (а–в) в пределах одного параметра Ленгмюра не различаются на уровне 5%.

Таблица 4.3

Константы Ленгмюра для адсорбции Zn двумя почвами, удобренными шестью органическими материалами, для участка кривой с высокими концентрациями Zn [139]

OTVO II I ⁽¹⁾	Почва Cecil, глин	истая (каолинит)	Почва Norfolk, песчаная (кварц)		
Отходы	$Q_{ m max}$, ммоль кг $^{-1}$	$K_{ m L}$, л кг $^{-1}$	$Q_{ m max}$, ммоль кг $^{-1}$	$K_{ m L}$, л кг $^{-1}$	
CC	45,0 ^{a6 (1)}	0,78 ^{бд}	41,4 ⁶	0,35 ^e	
SMC	37,7 ⁶	2,47 ^a	30,7 в	1,63 ^a	
PL	41,6 ^{aб}	1,50 ^{aб}	19,4 ^r	1,24 ^в	
CL	46,6 ^{aб}	0,80 ^{бд}	53,6 ^a	0,53 ^д	
ISS	63,7 ^a	1,10 ^{aб}	42,5 ⁶	1,14 ^r	
НА	65,8 ^a	1,27 ^{аб}	48,9 ^{аб}	1,63 ⁶	
CTL	40,8 ^{aб}	0,58 в	16,8 ^д	1,41 в	

⁽¹⁾См. сноски к табл. 4.2.



Рис. 4.1. Соотношение между K_d и равновесной концентрацией Zn [125]

Таблица 4.4

Параметры Ленгмюра для контрольных и обработанных ОСВ почв [125]

Почва	$Q_{ m max},$ мг г $^{-1}$	$K_{ m L}$, мл мг $^{-1}$	r
Контрольная	87,1	$1,81 \times 10^{-2}$	0,9877
Обработанная	152	$5,95 \times 10^{-2}$	0,9943

Повышение содержания тяжелых металлов в почвах после обработки осадком сточных вод отмечали многие исследователи [6, 42, 47, 64, 146]. М. В. МсВгіde с соавт. [112–114] определили содержание растворенных форм тяжелых металлов и их коэффициенты распределения в почвах, однократно удобренных осадком сточных вод 15 лет назад. В удобренной ОСВ почве концентрация растворенного Zn была примерно в 10 раз выше, чем на контрольных участках. Значительная доля (>10%) растворенного Zn находилась в форме свободного катиона металла. Значение коэффициента распределения на удобренном участке составляло 4800 л кг⁻¹.

Для почвы, удобренной навозной жидкостью (25 т га⁻¹), анализ множественной линейной регрессии показал положительную корреляцию между концентрацией металла в почвенном растворе и POУ [52]. Суперцентрифугирование почвенного раствора наряду с POУ удалило 80% Zn. Выщелачивание цинка из загрязненной почвы с водным экстрактом птичьего помета обеспечило большее удаление Zn, чем разбавленный раствор CaCl₂, т. е. цинк был связан органическими лигандами [103].

Можно предположить, что в зависимости от концентрации металла изменяется механизм адсорбции. При низких концентрациях поглощение
металлов осуществляется по механизму специфической адсорбции. Вероятно, при добавлении органического вещества происходит поглощение ОВ твердой фазой и увеличение, как площади поглощающей поверхности, так и количества активных поверхностных функциональных групп, способных к комплексообразованию с цинком – специфическая адсорбция. С ростом концентрации металла начинает работать ионообменный механизм. В обработанных ОСВ почвах ЕКО, ответственная за ионный обмен, не возрастает, а возможно даже уменьшается, так как органические соединения сами адсорбируются почвой и блокируют ионообменные адсорбционные места на ее поверхности. Специфические участки адсорбции уже заняты, а ионообменных мест стало меньше. В результате возрастает количество металла, оставшегося в растворе [125].

4.2. Депонирование твердых бытовых отходов

В местах депонирования твердых бытовых отходов (ТБО) при возникновении анаэробных условий доступные и реактивные формы тяжелого металла изменяются. В исследовании [61] оценивалось поведение тяжелых металлов, поступивших из ТБО и участвовавших в течение двух десятилетий в процессах анаэробной стабилизации отходов. Количество металлов, связанных с твердыми фазами, чувствительными к окислительно-восстановительным условиям (типа оксидов Fe и Mn), уменьшалось, а связанных с твердыми фазами, устойчивыми при восстановительных условиях (например, карбонат или сульфид), увеличивалось. Цинк, главным образом, был найден в умеренно восстановительной фракции, но значительная его часть обнаружилась и в окислительной фракции.

Влияние РОВ свалочного фильтрата, поступавшего в подземные воды в течение 20 лет, на подвижность тяжелых металлов было исследовано в [49]. При высоких концентрациях цинка (> 1 мг л⁻¹) в загрязненных подземных водах (ЗПВ) изотерма его сорбции материалом водоносного горизонта имела нелинейный характер (типа L, рис. 1.1) и располагалась несколько ниже, чем для контрольного раствора. Однако эти различия оказались меньше, чем при низких концентрациях металла, что указывает на нелинейное поведение РОВ относительно концентрации металла. При концентрации на уровне микрограммов в литре комплексообразование металла с РОВ было выше, чем на уровне миллиграммов в литре. В пределах концентраций Zn < 500 мкг л⁻¹ в ЗПВ изотермы адсорбции имели линейный характер (уравнение 1.5, рис. 4.2). С ростом концентрации РОУ коэффициент распределения (наклон изотермы) уменьшался, так как формировались растворимые комплексы цинка. Значения K_d на линейных участках изотерм показаны в табл. 4.5.



Рис. 4.2. Изотермы адсорбции Zn при низких концентрациях для различных разбавлений загрязненных фильтратом свалки подземных вод (ЗПВ) и контрольного раствора [49]

Таблица 4.5

Коэффициенты распределения (*K*_d), оцененные по линейным участкам изотерм адсорбции Zn для контрольного раствора и различных разбавлений загрязненных подземных вод (3ПВ) [49]

Образец	РОУ, г л ⁻¹	$K_{ m d}$ Zn, л кг $^{-1}$	95% доверительный интервал, л кг ⁻¹	r^2
Контрольный раствор	0,003	1024	973-1076	0,994
0,4 ЗПВ	0,050	771	659- 882	0,964
0,6 ЗПВ	0,075	666	640- 693	0,997
0,8 ЗПВ	0,103	547	533- 562	0,999
ЗПВ	0,131	457	437-477	0,995

4.3. Промышленное загрязнение территорий

К существенному загрязнению почв тяжелыми металлами приводят *атмосферные выпадения* в районе металлургических предприятий. Чрезвычайно высокое накопление цинка было отмечено в верхних почвенных горизонтах (О-горизонты), развитых на лессовых песках в пограничной области Бельгии и Нидерландов (район Kempen), которые сильно загрязнялись в течение нескольких столетий атмосферными выпадениями от близлежащих плавильных печей (табл. 4.6) [159]. Эти почвы были активными в поверхностном комплексообразовании с цинком при содержании твердого OB более 50% (г г⁻¹) (сухая трава, мусор) и высокой кислотности (pH < 5 в суспензии почва / вода 1 : 2,5; pH 3,5–4 в верхних слоях). В О-горизонте присутствовало в 3–10 раз больше цинка, чем в более глубоком минеральном А-горизонте с низким содержанием OB. Твердое OB почв выступало в роли адсорбента и способствовало поглощению цинка.

В изученной почве органическое вещество присутствовало, главным образом, в верхнем слое до 30 см и являлось наиболее важным связывающим компонентом для металлов. Из всех горизонтов наиболее эффективно удерживал цинк О-горизонт (слой сухой травы и мусора), но он имел мощность не более 3 см и малую массу. Для оценки удерживания цинка этот верхний слой почвы был очень важен, поскольку на бо́льшей глубине адсорбция цинка почти не происходила [159].

Влияние РОВ на подвижность и накопление тяжелых металлов в почвах поймы реки Mulde в промышленном районе Bitterfeld-Wolfen (Германия) было изучено в работе [87]. Эти почвы были сильно загрязнены тяжелыми металлами и мышьяком. Авторы изучили подвижность накопленных тяжелых металлов и мышьяка и влияние растворенного органического вещества на этот процесс. На участках Gre и Bob были высокие значения рН почвы (5,7–6,5) (табл. 4.7), что способствовало удерживанию цинка в твердой фазе.

Подвижность цинка имела место, главным образом, в почвах Kel, Spi/ sandy и Spi/silty (табл. 4.8) с более низким pH, чем Gre и Bob, и меньшим содержанием глины, ила и оксидов железа, чем на участке Gre. Несмотря на высокие концентрации Zn в фильтратах почвы (особенно на участке Kel) никакого влияния POB на подвижность цинка не было обнаружено.

Статистический анализ показал, что в целом подвижность Zn зависела в основном от pH почвы и исходного содержания в ней цинка [87]. Был сделан вывод, что накопление Zn в верхних слоях почвы может создать высокую потенциальную опасность загрязнения подземных вод.

Таблица 4.6

No vuoctuo	Мощность	Zn, мкг г ⁻¹			
л≌ участка	слоя мусора, см		Стандартное отклонение		
1	1	1173	807		
2	3	1773	610		
3	1	320	191		
4	3	1010	176		

Содержание Zn в О-горизонте [159]

		Участок, глубина (см)									
Характеристика образца	В	ob	K	el	Spi/s	andy	Spi/	silty		Gre	
I.	0–15	15-25	0–10	10-25	0–10	10-25	0–10	0–25	0-10	10-25	
Глина, %	1,3	7,4	12,3	13,9	6,3	5,2	10	14,1	13,4	16	
Ил, %	3,3	24	42,3	46,5	12,6	10,4	22,7	45,1	55,5	76	
Песок, %	95,4	68,6	45,4	39,6	81,1	84,4	67,3	40,8	31,1	8	
pH (CaCl ₂)	5,1	5,7	4,4	4,3	4,1	4,2	3,6	3,2	5,6	6,5	
ООУ, г кг ^{-1 (1)}	21,0	36,9	209,0	30,8	60,2	18,6	99,6	28,0	105,0	24,0	
OOY/OOA ⁽²⁾	13,2	13,2	20,7	14	24,3	16,4	28,5	13,3	14	12,6	
C_{hws} , мг кг ^{-1 (3)}	2424	2398	7714	917	2475	1012	2975	1656	3998	915	
Содержание кис	лотораст	воримых ф	орм цинка								
Zn, мг кг ⁻¹	68,1	365,0	228,0	671,0	119,0	Н. О.	166,0	216,0	741,0	1110	
Содержание под	Содержание подвижных элементов (растворимых в NH4NO3)										
Zn, мг кг ⁻¹	1,91	0,20	26,52	40,85	25,8	н. о.	23,51	7,07	5,09	Н. О.	

Некоторые свойства верхних слоев почвы на различных участках в пойме p. Mulde [87]

 $^{(1)}OOV$ — общий органический углерод. $^{(2)}OOA$ — общий органический азот. $^{(3)}C_{hws}$ — углерод, растворимый в горячей воде. н. о. — не определялось.

Таблица 4.8

Параметр		Контрольный				
	Bob	Kel	Spi/sandy	Spi/silty	Gre	уровень (1)
	1,5	2340	429	537	0	65 (800)
Zn	(0-40)	(510– 8190)	(190– 2040)	(350– 1390)	(0-8)	-
	42,1	47,8	48,6	27,8	33,8	-
РОУ	(18,6– 93,4)	(19,4– 79,9)	(30,8– 103,5)	(14,7– 53,1)	(24,1– 52,7)	_

Содержание цинка [медиана (минимум–максимум); мкг л⁻¹] и концентрации РОУ [среднее (минимум–максимум); мг С л⁻¹] в фильтрате лизиметра [87]

(1) Контрольный уровень для подземных вод, в скобках – уровень вмешательства.

Как уже отмечалось (разделы 4.1 и 4.2), при высоких концентрациях цинка в почвенных растворах влияние POB на подвижность этого элемента не было обнаружено. Различные механизмы поглощения при низких и высоких концентрациях цинка, а также разнообразный состав POB и равновесных растворов, вероятно, обусловили противоречивость выводов в литературных источниках относительно влияния POB на поведение Zn [34, 49, 81, 96, 132]. Обычно общее содержание исследованных элементов уменьшается с ростом глубины в почве. Однако в исследовании [87] на участках Kel и Spi максимальную концентрацию цинка находили во втором от поверхности горизонте. Такое увеличение сопровождалось ростом содержания глины и ила (табл. 4.9).

В более глубоких горизонтах почвенного профиля Kel 75–115 см общее количество и содержание подвижного элемента уменьшалось. Профиль почвы Spi также характеризовался повышенной концентрацией цинка на глубине между 130 и 150 см (частично уже на 100 см). Повторное увеличение общей концентрации цинка в профиле Spi в более глубоких горизонтах почвы могло зависеть от геологии. Однако рост подвижной доли и водорастворимых форм в общем содержании элемента на обоих участках указывает на перемещение следовых элементов к более глубоким горизонтам почвы и подземным водам.

Участок	Глубина, см	Глина, %	Ил, %	Песок, %	pH, (CaCl ₂)	$Zn^{(1)}$, мг кг ⁻¹
	0-10	12,3	42,3	45,4	4,6	228
	10-25	13,9	46,5	39,6	4,4	671
Kal	25-45	7,7	42,8	49,5	4,8	341
Kei	45- 65	11,2	46,2	42,6	5,3	275
	65- 75	14,5	62,9	22,6	5,7	159
	75–115	1,7	1,5	96,8	5,8	51,1
Spi	0-20	10,0	22,7	67,3	3,7	166
	20-35	14,1	45,1	40,8	3,0	216
	35- 55	10,8	42,2	47,0	3,3	136
	55-100	6,8	31,6	61,6	3,5	73,7
	100-130	8,4	37,1	54,5	3,5	79,3
	130-150	21,0	65,0	14,0	3,5	179

Механический состав, pH и содержание цинка в изученных профилях почвы [87]

⁽¹⁾Кислоторастворимый.

5. ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ И МИГРАЦИЯ ЦИНКА ИЗ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ И ДЕПОНИРОВАННЫХ ОТХОДОВ

Как утверждали многие исследователи [11, 35, 43, 47, 87, 117, 159], из почв, обработанных ОСВ, не происходит значительной миграции цинка на большую глубину, и в основном цинк задерживается в пахотном слое. Тем не менее понимание процесса выщелачивания металлов-загрязнителей из почв имеет большое экотоксикологическое значение и необходимо для оценки продолжительности удерживания следовых металлов в почвах.

Выщелачивание – сложный процесс, при котором на выделение в окружающую среду специфических компонентов отходов в течение длительного времени может влиять множество факторов. Эти факторы включают состав макроэлементов, pH, окислительно-восстановительный потенциал, комплексообразование, отношение «твердая фаза / раствор», продолжительность контакта и биологическую активность.

5.1. Миграция цинка из загрязненных почв

Проведенное для атмосферных выпадений сравнение измеренных поступлений металла в почву с количеством металла, присутствующего в них на данный момент, показывает удерживающую способность почвы для этого металла. Показателем относительной удерживающей способности, R, можно считать отношение измеренной ежегодной скорости поступления металла в твердую фазу к его общему содержанию в пределах верхних 5 см профиля почвы. Накопление металла в почве соответствует R > 1. Значение R < 1 указывает на некоторую потерю металла, выпавшего на поверхностный слой почвы [117].

Мониторинг выпадений тяжелых металлов вблизи двух старых шахт для добычи Pb и Zn в Великобритании показал, что ежегодно в почвы поступают значительные количества тяжелых металлов [117]. Однако если эти поступления из основной массы выпадений сравнить с содержанием тех же металлов в пределах профилей почв, то очевидно, что долговременное накопление относительно невелико. Вероятно, металлы удалялись из почвы путем выщелачивания инфильтрующимися водами. Показатель относительного удерживания (R) для цинка составил 0,11–0,19, т. е. цинк удерживался очень слабо [117]. При ежегодном внесении в течение 8 лет осадка сточных вод в поверхностный 20-см слой суглинка Dublin отмечалось, что содержание металлов увеличилось только в поверхностном слое [160]. Повышенная кислотность почв и высокий процент доступности металлов на участках не приводили к увеличенной миграции цинка и других металлов по глубине. Тяжелые металлы имели тенденцию оставаться в зоне поступления осадка в почвы (20 см) в течение 9-летнего периода, несмотря на большое количество добавленного осадка.

Изучение накопления и распределения цинка в профиле почвы на примере 109 полей в Южном Нью-Йорке, удобрявшихся жидким коровьим навозом или твердым компостом с птицеферм в течение 40 лет, показало, что общее содержание Zn в 1 г пахотного слоя почвы (0–17,5 см) увеличивалось с ростом общего количества фосфора со скоростью 0,02–0,03 мкг Zn на каждый микрограмм общего фосфора. На поле с самой длинной историей удобрения уровни экстрагируемого Zn были повышены до глубины 30 см (> 10 мг кг⁻¹) [35].

Повышение рН почвы до щелочных значений также приводило к удерживанию цинка в почве. Так, при стабилизации осадка сточных вод с применением цементной пыли и извести – процесс, предназначенный для снижения или устранения патогенеза, – происходило повышение рН среды до 12 [113]. В этом случае некоторые следовые металлы (особенно Cu, Mo и Ni) переходили в водорастворимую форму, тогда как другие (особенно Pb, Zn и Cd) находились в нерастворимой форме. Высокая способность к выщелачиванию некоторых металлов может быть, в частности, обусловлена увеличенными концентрациями растворенного органического вещества, которое переводит закомплексованные металлы в раствор [37, 60, 110]. Однако при высоком рН цинк, как правило, присутствовал в виде нерастворимых гидроксокомплексов [113].

При применении ОСВ для обработки почв увеличение миграции цинка происходит *с биоколлоидами*. Степень вымывания коллоидов и вместе с ними металла возрастает при снижении pH, увеличении пористости поглотителя и росте содержания органического вещества. В некоторых случаях миграция цинка с биоколлоидами возрастала на порядок [88].

5.2. Потенциал выщелачивания цинка из различных материалов

Для надлежащей оценки использования материалов при обработке, повторном использовании и депонировании отходов, при восстановлении загрязненной почвы важно понимать поведение отходов, а также загрязненных почв и отложений при инфильтрации водных растворов, когда могут выщелачиваться тяжелые металлы. Сравнение инфильтрационного поведения металлов и свойств различных материалов, определяющих выход загрязнения в окружающую среду, было проведено в [156]. В табл. 5.1 указаны материалы, протестированные в целях выявления сходства и различия в их растворимости и выщелачивании кадмия и цинка. Выбранные материалы характеризуются высоким содержанием макрокомпонентов и следовых металлов и охватывают широкий диапазон различных кислотно-основных свойств и содержания органического вещества. Тенденции выщелачивания цинка из десяти различных материалов показаны на рис. 5.1.

Кривые выщелачивания Zn для различных отходов очень похожи. Увеличение выщелачивания при pH > 10 было вызвано формированием растворимых анионных комплексов гидроксида цинка Zn(OH)₃ [48]. Сдерживание растворимости цинка для угольной зольной пыли и шлака TEO (рис. 5.1в, ж), по-видимому, было, связано с формированием минерала цинкита [44, 50], которое обусловило минимальную способность Zn к выщелачиванию при pH 9–10. Эта особенность проявилась для нескольких материалов, достигающих минимального уровня концентрации в фильтрате 0,001 мг π^{-1} (рис. 5.1б, в, д).

В топливной золе и в меньшей степени в зольной пыли ТБО (рис. 5.1a, г, д) наблюдается повышенная растворимость Zn. На растворимость может влиять очень высокая ионная сила в фильтрате этого материала отходов. И возможно, в удобренных сточными водами почвах и в бумажных отходах (рис. 5.13, и) Zn связан с POB.

Таблица 5.1

Материал	Источник ⁽¹⁾
Зола от сжигания топлива	ICOVA
Зольная пыль от сжигания ТБО	WAV
Шлак от сжигания ТБО	WAV
Зола от бурого угля	ECN
Зольная пыль от сжигания ТБО, стабилизированная цементом	M&T-DGXII
Зольная пыль от каменного угля	Vliegasunie
Минерал ярозит	RIVM-Budelco
Измельченная бумага	TNO
Почва, удобренная сточными водами	M&T-DGXII
Краснозем	M&T-DGXII

Образцы изучавшихся материалов [156]

⁽¹⁾ Предприятия и организации Нидерландов: ICOVA – предприятие по обработке отходов, WAV – Ассоциация по обработке отходов, ECN – Фонд исследования энергии, Vliegasunie – Зольная корпорация, RIVM – Национальный институт здравоохранения и защиты окружающей среды, TNO – Организация для прикладных научных исследований. M&T-DGXII – Программа измерений и тестирования Европейской комиссии, Главное управление XII.



Рис. 5.1. Выщелачивание цинка из различных материалов как функция pH [156]

Данные получены в сериях тестов с регулируемым pH при отношении L / S («жидкая фаза / твердая фаза») = 10. Значок • указывает на исходный pH материала.

В табл. 5.2 представлен потенциал выщелачивания цинка из различных отходов – максимальное количество металла, которое может выделиться в раствор. Для сравнения приведены данные о фактическом выносе цинка, полученные в серии однократных экстракций деминерализованной водой и определяемые непосредственно материалом без регулирования pH. Данные выражены в миллиграммах выщелоченного металла на килограмм материала. Вынос Zn может варьировать на порядки величины, и **небольшие**

Таблица 5.2

Материал	Потенциал выщелачивания, мг кг ⁻¹	Выщелачивание при рН материала, мг кг ⁻¹	Определяющие факторы, помимо pH
Топливная зола	30 000	10	Cl
Зольная пыль ТБО	10 000	1	Cl⁻
Шлак ТБО	700	0,08	-
Зола от бурого угля	30	0,1	-
Зольная пыль ТБО, стабили- зированная цементом	1 000	0,2	_
Почва, удобренная сточными водами	200	1	POB
Зольная пыль от каменного угля	10	0,1–0,01	_
Ярозит	20 000	20 000	_
Измельченная бумага	1 200	20	POB

Характеристики выщелачивания цинка из различных материалов⁽¹⁾ [156]

⁽¹⁾ Результаты получены в сериях с единственным экстрагентом – деминерализованной водой.

изменения pH могут вызывать значительные изменения подвижности металла. Возникновение таких критических ситуаций можно прогнозировать только по данным о выщелачивании как функции pH.

5.3. Геохимическое моделирование выщелачивания цинка

Для расчета химического состава растворов, полученных в экспериментах по выщелачиванию с регулируемым pH, авторы [156] использовали программу геохимического моделирования MINTEQA2 [23]. Кроме того, они рассчитали и дали прогнозы концентраций элементов, предполагая равновесие между фильтратами и некоторыми почвенными минералами. Эти минералы были выбраны на основе их индексов насыщенности, полученных в расчетах по MINTEQA2, и / или на основе вероятности их присутствия или формирования в условиях эксперимента. В расчетах использовались термодинамические данные из стандартной базы данных MINTEQA2. Модельные прогнозы были представлены в терминах общих концентраций элементов, а не активностей свободных ионов в растворах фильтрата при каждом pH. Этот подход позволил отобразить результаты расчетов вместе с аналитическими данными по выщелачиванию в виде графика логарифма

концентрации относительно pH, который показывает характерную форму кривых выщелачивания и уровни концентрации (например, рис. 5.1).

На рис. 5.2а показаны концентрации в растворе общего Zn в фильтратах из краснозема и удобренной сточными водами почвы как функции конечного pH фильтрата. Собственное значение pH удобренной почвы и краснозема составляло 5,65 и 7,30, соответственно. На рис. 5.26 дополнительно показан прогноз MINTEQA2 в предположении равновесия с минералом цинкитом (ZnO). Расчеты показали, что в фильтратах этот минерал был близок к насыщению.

Природные воды обычно не насыщены относительно гидроксида цинка [76], и даже в удобренной почве растворимость цинка при низких концентрациях определяется минералом цинкитом (рис. 5.26). Только при высоких (щелочных) значениях pH фильтраты перенасыщены относительно цинкита, и это может быть связано с образованием гидроксида [113]. Сорбция Zn, например, оксидами Fe и Mn или органическими твердыми фазами, по-видимому, ограничивает его выщелачивание до относительно низких концентраций, показанных на рис. 5.26.



Рис. 5.2. Выщелачивание Zn из почв как функция pH (по [156]):

а) результаты экспериментов для почвы, удобренной сточными водами, и краснозема;
 б) результаты экспериментов и геохимическое моделирование программой MINTEQA2 для почвы, удобренной сточными водами. □, ■, ▼ – тесты с регулируемым pH, L/S = 10; ◆ – собственный pH почвы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Знание химических форм растворимых тяжелых металлов, а также тяжелых металлов, связанных с макрочастицами или коллоидами, важно для оценки бионакопления, подвижности и химической реактивности металлов в почвах и породах. Разновидности металла могут находиться в растворенном состоянии либо быть адсорбированными твердой фазой посредством процессов хемосорбции или катионного обмена.

Выявленные различия сорбции цинка в многообразных почвах и горных породах были в значительной степени связаны с равновесным значением pH. В кислых почвах больше различий в адсорбции Zn наблюдалось между типами поглотителя, чем между глубинами в одном профиле. При низких значениях pH величина адсорбции цинка выше для поглотителей с высоким содержанием коллоидного материала, чем для песков. Адсорбционная способность различных поглотителей (при равной массе) для цинка возрастала в последовательности CaCO₃ << бентонит << гуминовая кислота < Fe-оксид \approx Al-оксид < δ -MnO₂. Таким образом, наибольшим сродством при индивидуальной адсорбции цинка обладали фазы оксидов железа и марганца. Эта закономерность определяется, главным образом, химическим и минеральным составом поглотителей. Различия в площади поверхности влияют мало.

Максимальная адсорбционная способность для Zn была связана с обменной фазой как при индивидуальной, так и при конкурентной адсорбции: обменная > карбонаты > Mn-оксиды > органическая > Fe-оксиды. Присутствие основного количества Zn в обменной фазе означает, что при изменении условий в системе «вода – порода» подвижность цинка может существенно возрасти, так как относительный порядок уменьшения величины константы энергии связи (K_L) соответствует ряду Fe-оксиды > Mnоксиды > органическая > карбонаты > обменная, с минимальной энергией связи в обменной фазе.

Для любого поглотителя количество сорбированного Zn находится в прямой зависимости от pH, что связано с распределением форм цинка. В интервале pH от 5 до 7 цинк практически полностью находится в ионном состоянии Zn^{2+} и имеет максимальное значение адсорбции. Выше pH 7 начинает формироваться гидролизованный ион ZnOH⁺, и его максимальное содержание при pH 8,5 составляет примерно 10% от общего количества цинка в растворе. Адсорбция цинка снижается. При pH > 7,5–8 начинается гидролиз цинка до Zn(OH)₂, при pH 10 гидролиз достигает максимального значения (95–97%) – идет процесс осаждения. Выше pH 10 начинается образование растворимых анионных гидроксокомплексов цинка Zn(OH)₃⁻ – увеличивается содержание цинка в растворе [48]. При pH от нейтрального до щелочного могут протекать реакции осаждения / растворения.

Адсорбция тяжелых металлов почвами, породами и их компонентами обычно описывается на основе двух механизмов: 1) неспецифическая адсорбция (ионный обмен) – катионы металла ведут себя как противоионы в диффузионном слое, 2) специфическая адсорбция как результат поверхностного комплексообразования. Относительная важность этих двух механизмов зависит от рН и концентрации металла, причем с увеличением рН специфическая адсорбция становится доминирующей.

Результаты экспериментов [55, 137] указывают на крайне высокую степень селективности поглотителей – глин, суглинков и песков – для цинка, т. е. на предпочтительную специфическую адсорбцию. Зависимость этих реакций от pH обусловлена прежде всего тенденцией глин предпочтительно сорбировать гидролизуемые разновидности. Механизм адсорбции изменяется также в зависимости от концентрации металла. При низких концентрациях поглощение металлов происходит по механизму специфической адсорбции. Степень связывания Zn с поверхностью глинистых поглотителей разных типов снижалась в последовательности: суглинок > песчаный суглинок > глинистый песок > песок, т. е. адсорбция Zn возрастала с тонкостью структуры поглотителя, на что указывают относительные значения изменения свободной энергии и максимумов адсорбции Zn. Значения энтропии, энтальпии и константы энергии связи показывают, что в поглотителях с грубой структурой Zn удерживался при меньшей энергии связи и, следовательно, был более подвижен, чем при тонкой структуре.

Исследования сорбции в чистых системах показали, что глины связывают Zn посредством реакций ионного обмена, специфической сорбции и гидролиза. Значительное влияние на механизм адсорбции оказывает степень заполненности поверхности поглотителя. При заполненности ниже ЕКО цинк сорбируется, главным образом, по механизму ионного обмена, а выше ЕКО – по механизму специфической адсорбции с более высоким сродством к поверхности, включая поверхностное осаждение и / или диффузию в твердую фазу, возможно в сильной ассоциации с силикатами. Известкование почв увеличивает сорбцию металлов, так как насыщен-

Известкование почв увеличивает сорбцию металлов, так как насыщенность поглотителя карбонатом кальция приводит к повышению доли селективных адсорбционных участков для цинка, а также к увеличению сродства поглотителя к металлу за счет образования карбоната цинка. Эквивалент карбоната был основным фактором, влияющим на максимум адсорбции цинка известковыми почвами.

На основании лабораторных экспериментов по влиянию обменных катионов на адсорбцию цинка был получен следующий порядок увеличения адсорбции: водород < кальций < магний < калий < натрий [134]. Сравнение влияния анионов показало, что ион SO_4^{2-} связывал большее количество Zn^{2+} , чем NO_3^- и Cl⁻. Однако комплексные ионы Zn с обычными неорганическими анионами слишком неустойчивы, чтобы играть важную роль в адсорбции [55]. Так, независимо от используемого неорганического иона сорбция цинка песчаным суглинком была максимальной (99,84–99,92%), и ни природа аниона (Cl⁻, NO_3^- и SO_4^{2-}), ни концентрация соли в диапазоне 0,005–0,1 моль π^{-1} не влияли на этот процесс.

Цинк не склонен к значительному комплексованию и с природным POB, так что растворимые формы Zn в присутствии POB представлены, в основном, свободным катионом. Потенциальную опасность представляет присутствие синтетических органических веществ, например ЭДТА и ДТПА (при размещении отходов, содержащих существенные количества синтетических органических соединений и Zn). В этом случае бо́льшая часть Zn может находиться в высокоподвижных формах, которые увеличивают возможность загрязнения подземных вод. В почвах, обработанных ОСВ, подвижность Zn зависит от pH почвы и количества поступившего цинка.

РОВ свалочного фильтрата влияет на поведение цинка нелинейно. При низких концентрациях на уровне микрограммов в литре комплексообразование металла с РОВ было выше, чем при высоких концентрациях на уровне миллиграммов в литре. С ростом концентрации РОУ коэффициент распределения уменьшался [49].

В местах депонирования твердых бытовых отходов при возникновении анаэробных условий доступные и реактивные формы тяжелого металла изменяются. Количество металлов, связанных с твердыми фазами, чувствительными к окислительно-восстановительным условиям (типа оксидов Fe и Mn), уменьшалось, а связанных с твердыми фазами, устойчивыми при восстановительных условиях (например, карбонат или сульфид), увеличивалось. Цинк, главным образом, был найден в умеренно восстановительной фракции, но часть его обнаружилась и в окислительной фракции [61].

Оценка поведения цинка в системе «вода – порода» должна учитывать возможные антропогенные изменения кислотно-щелочного равновесия. Подвижность цинка возрастает на территориях, загрязненных муниципальными и промышленными отходами. На сильнозагрязненных участках с песчаными или илистыми почвами количество цинка, перемещенное к подпочвам и подземным водам, может достигать опасной степени, при которой возможен необратимый ущерб бассейну подземных вод. Чтобы рассчитать подвижность тяжелого металла из верхнего слоя почвы и перемещение к более глубоким горизонтам почвы и подземным водам, необходимо, помимо содержания количества общего и растворимого металла, знать pH, характеристики почвы, описывающие ее потенциал для адсорбции тяжелого металла, концентрации РОУ в растворе почвы. Это становится особенно важным в песчаных почвах с низкой адсорбционной способностью для тяжелых металлов и в слабокислых или нейтральных почвах с низким протонированием РОВ.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Ч. Джайлс, 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. Золтоев, Г. И. Хантургаева, Б. С. Жамбалова // Химия в интересах устойчивого развития. 2008. Т. 16, № 2. С. 143–146.
- 3. Водяницкий, Ю. Н. Соединения As, Рb и Zn в загрязненных почвах (по данным EXAFS-спектроскопии обзор литературы) // Почвоведение. 2006. № 6. С. 681–691.
- 4. Водяницкий, Ю. П. Формы цинка в загрязненных почвах (обзор литературы) // Почвоведение. 2010. № 3. С. 293–302.
- 5. Водяницкий, Ю. П. Роль соединений железа в закреплении тяжелых металлов и металлоидов в почвах (обзор литературы) // Почвоведение. 2010. № 5. С. 558–572.
- 6. Вольхин, В. В. Ремедиация почвы, загрязненной тяжелыми металлами, с помощью мелиорантов-стабилизаторов / В. В. Вольхин, Г. В. Леонтьева, А. В. Портнова // Экология и промышленность России. – 2010. – № 6. – С. 19–23.
- 7. *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.
- 8. Добровольский, В. В. Гуминовые кислоты и водная миграция тяжелых металлов // Почвоведение. – 2006. – № 11. – С. 1315–1321.
- 9. 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 // Сорбцион. и хроматограф. процессы. 2008. Т. 8, № 1. С. 113–116.
- Зельдович, Я. Б. К теории изотермы адсорбции Фрейндлиха // Зельдович, Я. Б. Избранные труды. Химическая физика и гидродинамика. – М. : Наука, 1984. – С. 54–65.
- 11. *Ильин, В. Б.* Тяжелые металлы в системе почва–растение // Почвоведение. 2007. № 9. С. 1112–1119.
- 12. 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.
- Крайнов, С. Р. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты / С. Р. Крайнов, Б. Н. Рыженко, В. М. Швец. – М. : Наука, 2004. – 677 с.
- 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. Кры-

щенко, Ю. И. Гапонова, Ф. Д. Микаилсой // Почвоведение. – 2009. – № 5. – С. 560–566.

- Нифантьева, Т. И. Определение констант устойчивости комплексов цинка с гуминовыми веществами природных вод методом ультрафильтрации / Т. И. Нифантьева, Б. Я. Спиваков, О. В. Федорова, В. М. Шкинев // Журн. аналит. химии. – 1998. – Т. 53, № 7. – С. 734–737.
- 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.
- 17. Пляскина, О. В. Загрязнение городских почв тяжелыми металлами / О. В. Пляскина, Д. В. Ладонин // Почвоведение. 2009. № 7. С. 877–885.
- Сокольский, Д. В. Введение в теорию гетерогенного катализа / Д. В. Сокольский, В. А. Друзь. М.: Высш. шк., 1981. С. 37–43, 46–50.
- Супаташвили, Г. Д. Формы нахождения элементов в природных водах и их зависимость от ионных потенциалов / Г. Д. Супаташвили, Г. А. Махарадзе // Химический анализ морских осадков. – М. : Наука, 1988. – С. 52–61.
- Федотов, Г. Н. Структура и свойства почвенного органо-минерального геля / Г. Н. Федотов, А. Х. Исламов, А. И. Куклин, Е. И. Пахомов, А. И. Поздняков, В. И. Путляев // Почвоведение. – 2007. – № 9. – С. 1071–1077.
- Шеин, Е. В. Современные проблемы изучения коллоидного транспорта в почве / Е. В. Шеин, Б. А. Девин // Почвоведение. – 2007. – № 4. – С. 438–449.
- 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.
- Allison, J. D. MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version 3.0 User's Manual EPA/600/3-091/021, Version 3.11 Databases / J. D. Allison, D. S. Brown, K. J. Novo-Gradac; U.S. EPA. – Athens, GA, 1991.
- Anderson, P. R. Distribution coefficients of Cd, Co, Ni, and Zn in soils / P. R. Anderson, T. H. Christensen // J. of Soil Sci. – 1988. – Vol. 39, N 1. – P. 15–22.
- Ardakani, M. S. A modified ion-exchange technique for the determination of stability constants of metal-soil organic matter complexes / M. S. Ardakani, F. J. Stevenson // Soil Sci. Society of America Proceedings. – 1972. – Vol. 36, N 6. – P. 884–890.
- Baes, C. F. The Hydrolysis of Cations / C. F. Baes, R. E. Mesmer. N. Y. : John Willey & Sons, 1976. – 489 p.
- Bar-Tal, A. Effects of fulvic acid and pH on zinc sorption on montmorillonite / A. Bar-Tal, B. Bar-Yosef, Y Chen // Soil Sci. – 1988. – Vol. 146, N 5. – P. 367–373.
- 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.
- Barrow, N. J. The effect of phosphate on zinc sorption by a soil // J. of Soil Sci. 1987. – Vol. 38, N 3. – P. 453–459.
- Benjamin, M. M. Adsorption of metals at oxide interfaces: Effects of the concentration of adsorbate and competing metals / M. M. Benjamin, J. O. Leckie // Contaminants and Sediments. Vol. 2 / R. A. Baker (ed.). – Ann Arbor, MI : Ann Arbor Science Publishers, 1980. – P. 305–322.
- Benjamin, M. M. Multiple-site adsorption of Cd, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide / M. M. Benjamin, J. O. Leckie // J. of Colloid & Interface Sci. – 1981. – Vol. 79, N 1. – P. 209–221.

- Benjamin, M. M. Competitive adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide / M. M. Benjamin, J. O. Leckie // J. of Colloid & Interface Sci. – 1981. – Vol. 83, N 2. – P. 410–419.
- Bohn, H. L. Soil Chemistry / H. L. Bohn, B. L. McNeal, G. A. O'Connor. N. Y. : John Wiley & Sons, 1979. - 329 p.
- 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.
- 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.
- Brümmer, G. Adsorption-desorption and/or precipitation-dissolution processes of zinc in soils / G. Brümmer, K. G. Tiller, U. Herms, P. M. Clayton // Geoderma. – 1983. – Vol. 31, N 4. – P. 337–354.
- Bruemmer, G. W. Heavy metal species, mobility and availability in soils / G. W. Bruemmer, J. Gerth, U. Herms // Zeitschrift f
 ür Pflanzenern
 ährung und Bodenkunde. 1986. Bd 149, N 4. S. 382–398.
- Buffle, J. Measurement of complexation properties of metal ions in natural conditions by ultrafiltration: measurement of equilibrium constants for complexation of zinc by synthetic and natural ligands / J. Buffle, C. Staub // Analytical Chemistry. 1984. Vol. 56, N 14. P. 2837–2842.
- Burba, P. Labile/inert metal species in aquatic humic substances: an ion-exchange study // Fresenius' J. of Analytical Chemistry. – 1994. – Vol. 348, N 4. – P. 301–311.
- Burchill, S. Adsorption // The Chemistry of Soil Processes / S. Burchill, D. J. Greenland, M. H. B. Hayes (ed.). – N. Y. : John Wiley & Sons, 1981. – P. 221–400.
- 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.
- Calace, N. Municipal landfill leachate-soil interactions: a kinetic approach / N. Calace, A. Massimiani, B. M. Petronio, M. Pietroletti // Chemosphere. – 2001. – Vol. 44, N 5. – P. 1025–1031.
- 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.
- Caravaglia, R. Coal fly ash leaching behaviour and solubility controlling solids / R. Caravaglia, P. Caramuscio // Environmental Aspects of Construction With Waste Materials / J. J. J. M. Goumans, H. A van der Sloot, Th. G. Aalbers (ed.). – Amsterdam : Elsevier, 1994. – P. 87–102.
- 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.
- 46. Chairidchai, P. Zinc adsorption by a lateritic soil in the presence of organic ligands / P. Chairidchai, G. S. P. Ritchie // Soil Sci. Society of America J. – 1990. – Vol. 54, N 5. – P. 1242–1248.
- Chang, A. C. Accumulation of Cd and Zn in barley grown on sludge-treated soils: a long-term field study / A. C. Chang, A. L. Page, J. E. Warneke, M. R. Resketo, T. E. Jones // J. of Environ. Quality. – 1983. – Vol. 12, N 3. – P. 391–397.

- Choi, J. Competitive adsorption of heavy metals and uranium on soil constituents and microorganism / J. Choi, J.-W. Park // Geosciences J. – 2005. – Vol. 9, N 1. – P. 53–61.
- 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.
- Comans, R. N. J. Geochemical reactions controlling the solubility of major and trace elements during leaching of municipal solid waste incinerator residues / R. N. J. Comans, H. A. van der Sloot, P. Bonouvrie // Proceedings Municipal Waste Combustion. VIP 32. – Pittsburgh, PA : Air & Waste Management Association, 1993. – P. 667–679.
- Davis, J. A. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions / J. A. Davis, J. O. Leckie // J. of Colloid & Interface Sci. – 1978.– Vol. 67, N 1. – P. 90–107.
- 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.
- 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.
- 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.
- Elrashidi, M. A. Influence of solution composition on sorption of zinc by soils / M. A. Elrashidi, G. A. O'Connor // Soil Sci. Society of America J. – 1982. – Vol. 46, N 6. – P. 1153–1158.
- Elsokkary, I. H. Distribution of different fractions of Cd, Pb, Zn, and Cu in industrially polluted and non-polluted soils of Odda region, Norway / I. H. Elsokkary, J. Låg // Acta Agriculturae Scandinavica. 1978. Vol. 28, N 3. P. 262–268.
- Elsokkary, I. H. Reaction of labelled ⁶⁵ZnCl₂, 65ZnEDTA and ⁶⁵ZnDPTA with different clay-systems and some alluvial Egyptian soils // Plant & Soil. 1980. Vol. 54, N 3. P. 383–393.
- Ephraim, J. H. Complex-forming properties of natural organic acids: Fulvic acid complexes with cobalt, zinc and europium / J. H. Ephraim, J. A. Marinsky, S. J. Cramer // Talanta. – 1989. – Vol. 36, N 4. – P. 437–443.
- Escrig, I. Effect of calcium on the soil adsorption of cadmium and zinc in some spanish sandy soils / I. Escrig, I. Morell // Water, Air, & Soil Pollution. – 1998. – Vol. 105, N 3. – P. 507–520.
- Evans, L. J. Chemical aspects of heavy metal solubility with reference to sewage sludge amended soils / L. J. Evans, G. A. Spiers, G. Zhao // International J. of Environ. Analytical Chemistry. – 1995. – Vol. 59, N 2–4. – P. 291–302.
- Flyhammar, P. Estimation of heavy metal transformations in municipal solid waste // Sci. of the Total Environ. – 1997. – Vol. 198, N 2. – P. 123–133.
- Forbes, E. A. The specific adsorption of divalent Cd, Co, Pb, and Zn on goethite / E. A. Forbes, A. M. Posner, J. P. Quirk // J. of Soil Sci. – 1976. – Vol. 27, N 2. – P. 154–166.
- Fotovat, A. Water: soil ratio influences aqueous phase chemistry if indigenous copper and zinc in soils / A. Fotovat, R. Naidu, M. E. Sumner // Australian J. of Soil Research. 1997. Vol. 35, N 4. P. 687–710.

- 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.
- García-Miragaya, J. Sorption and desorption of Zn on Ca-kaolinite / J. García-Miragaya, M. Dávalos // Water, Air, & Soil Pollution. – 1986. – Vol. 27, N 3–4. – P. 217–224.
- Gqszczyk, R. Sorption of zink, copper, cadmium and lead in mineral soils // Polish J. of Soil Sci. 1990. Vol. 23, N 2. P. 159–165.
- Gerth, J. Quantitats-Intensitats-Beziehungen von Cadmium, Zink und Nickel in Boden unterschiedlichen Stoffbestandes / J. Gerth, G. Brümmer // Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft. – 1979. – Bd 29. – S. 555–566.
- Giles, C. H. A general treatment and classification of the solute adsorption Isotherm. II. Experimental interpretation / C. H. Giles, A. P. D'Silva, L. A. Easton // J. of Colloid & Interface Sci. – 1974. – Vol. 47, N 3. – P. 766–778.
- Gooddy, D. C. Field-based partition coefficients for trace elements in soil solutions / D. C. Gooddy, P. Shand, D. G. Kinniburgh, W. H. van Riemsdijk // European J. of Soil Sci. - 1995. - Vol. 46, N 2. - P. 265-285.
- Griffin, R. A. Lead absorption by montmorillonite using a competitive Langmuir equation / R. A. Griffin, A. K. Au // Soil Sci. Society of America J. – 1977. – Vol. 41, N 5. – P. 880–882.
- 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.
- 72. *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.
- Harter, R. D. Role of metal-organic complexation in metal sorption by soils / R. D. Harter, R. Naidu // Advances in Agronomy. – 1995. – Vol. 55. – P. 219–263.
- Harter, R. D. An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils / R. D. Harter, R. Naidu // Soil Sci. Society of America J. – 2001. – Vol. 65, N 3. – P. 597–612.
- 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.
- Hem, J. D. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water: 3rd edn. // United States Geological Survey, Water-Supply Paper 2254. – US Govern Printing Office, 1985. – URL: http://pubs.usgs.gov/wsp/wsp2254
- Hendrickson, L. L. Effect of equilibrium metal concentration on apparent selectivity coefficients of soil complexes / L. L. Hendrickson, R. B. Corey // Soil Sci. – 1981. – Vol. 131, N 3. – P. 163–171.
- 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.
- Hinz, C. Description of sorption data with isotherm equations // Geoderma. 2001. Vol. 99, N 3–4. – P. 225–243.
- 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.
- Holm, P. E. Speciation of cadmium and zinc with application to soil solutions / P. E. Holm, T. H. Christensen, J. C. Tjell, S. P. McGrath // J. of Environ. Quality. – 1995. – Vol. 24, N 1. – P. 183–190.

- Hundal, L. S. Soil aggregation as a source of variation in sorption isotherms of hydrophobic organic compounds / L. S. Hundal, M. L. Thompson // Soil Sci. – 2006. – Vol. 171, N 5. – P. 355–363.
- James, R. O. The adsorption of aqueous heavy metals on inorganic minerals / R. O. James, M. G. MacNaughton // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1977. – Vol. 41, N 11. – P. 1549–1555.
- 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.
- Janssen, R. P. T. Equilibrium partitioning of heavy metals in Dutch field of soils. II. Prediction of metal accumulation in earthworms / R. P. T. Janssen, L. Posthuma, R. Baerselman, H. A. den Hollander, R. P. M. van Veen, W. J. G. M. Peijnenburg // Environ. Toxicology & Chemistry. – 1997. – Vol. 16, N 12. – P. 2479–2488.
- Kalbasi, M. Mechanism of zinc adsorption by iron and aluminium oxides / M. Kalbasi, G. J. Racz, L. A. Loewen-Rudgers // Soil Sci. 1978. Vol. 125, N 3. P. 146–150.
- Kalbitz, K. Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter / K. Kalbitz, R. Wennrich // Sci. of the Total Environ. – 1998. – Vol. 209, N 1. – P. 27–39.
- Karathanasis, A. D. Biosolid colloid-mediated transport of copper, zinc, and lead in waste-amended soils / A. D. Karathanasis, D. M. C. Johnson, C. J. Matocha // J. of Environ. Quality. – 2005. – Vol. 34, N 4. – P. 1153–1164.
- 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.
- Kinniburgh, D. G. Concentration and pH dependence of calcium and zinc adsorption by iron hydrous oxide gel / D. G. Kinniburgh, M. L. Jackson // Soil Sci. Society of America J. 1982. Vol. 46, N 1. P. 56–61.
- 91. Knox, A. S. Remediation of metal- and radionuclide-contaminated soils by in situ stabilization techniques / A. S. Knox, J. Seaman, M. J. Mench, J. Vangronsveld // Environmental Restoration of Metals-contaminated Soils / I. K. Iskandar (ed.). Boca Raton : CRC Press, 2000. Р. 21–60. по [95].
- Knox, A. S. Chemo-phytostabilization of metals in contaminated soils / A. S. Knox, J. Seaman, G. Pierzynski // Remediation of Hazardous Waste Contaminated Soils / D. L. Wise [et al.] (ed.). – 2nd Edition. – N. Y. : Marcel Dekker, Inc., 2000. – P. 811–836. – π0 [95].
- Knox, A. S. Apatite and phillipsite as sequestering agents for metals and radionuclides / A. S. Knox, D. I. Kaplan, D. C. Adriano, T. G. Hinton, M. D. Wilson // J. of Environ. Quality. 2003. Vol. 32, N 2. P. 515–525.
- 94. Knox, A. S. Phosphate mineral sources evaluation and zone-of-influence estimates for soil contaminant amendments at the T-Area Outfall Delta (U): Tech. Rep. WSRC-TR-2003-00579, Rev. 0 / A. S. Knox, D. I. Kaplan, T. Hang. – Aiken : Westinghouse Savannah River Company, 2003. – 77 p. – URL: http://sti.srs.gov/fulltext/ tr2003579/tr2003579.pdf. – π0 [95].
- Knox, A. S. Interactions among phosphate amendments, microbes and uranium mobility in contaminated sediments / A. S. Knox, R. L. Brigmon, D. I. Kaplan, M. H. Paller // Sci. Total Environ. – 2008. – Vol. 395, N 2–3. – P. 63–71.

- 96. König, N. Einfluβ natürlicher organischer Substanzen auf die Schwermetallverteilung in Böden / N. König, P. Baccini, B. Ulrich // Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme / Waldsterben. B 3. – Göttingen, 1986. – S. 84–182.
- Kuo, S. Zinc adsorption by two alkaline soils / S. Kuo, D. S. Mikkelsen // Soil Sci. 1979. – Vol. 128, N 5. – P. 274–279.
- 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.
- 99. Kuo, S. Distribution and forms of copper, zinc, cadmium, iron, and manganese in soils near a copper smelter / S. Kuo, P. E. Heilman, A. S. Baker // Soil Sci. – 1983. – Vol. 135, N 2. – P. 101–109.
- 100. *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.
- 101. 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.
- 102. Leggett, G. E. Interaction of monomeric silicic acid with copper and zinc and chemical changes of the precipitates with aging // Soil Sci. Society of America J. – 1978. – Vol. 42, N 2. – P. 262–268.
- 103. Li, Z. Mobility of Zn, Cd and Pb in soils as affected by poultry litter extract. I. Leaching in soil columns / Z. Li, L. M. Shuman // Environ. Pollution. – 1997. – Vol. 95, N 2. – P. 219–226.
- 104. Lindsay, W. L. Inorganic phase equilibria of micronutrients in soils // Micronutrients in Agriculture / J. J. Mortvedt, P. M. Giordano, W. L. Lindsay (ed.). – Madison, WI: SSSA, 1972. – P. 41–57.
- 105. Lindsay, W. L. Chemical Equilibria in Soils. N. Y. : John Wiley & Sons, 1979. 449 p.
- 106. Loganathan, P. Influence of pH on the sorption of Co²⁺, Zn²⁺ and Ca²⁺ by a hydrous manganese oxide / P. Loganathan, R. G. Burau, D. W. Fuerstenau // Soil Sci. Society of America J. 1977. Vol. 41, N 1. P. 57–62.
- 107. Ma, L. Q. Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated sediments using phosphate rocks / L. Q. Ma, T. J. Logan, S. J. Traina // Environ. Sci. & Technol. – 1995. – Vol. 29, N 4. – P. 1118–1126.
- 108. Ma, L. Q. The effect of phosphate rock on Pb distribution in contaminated soils / L. Q. Ma, G. N. Rao // J. of Environ. Quality. – 1997. – Vol. 26, N 1. – P. 259–264.
- 109. 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 Sci. – 1978. – Vol. 6, N 4. – P. 387–406.
- 110. 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.
- 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. McKenzie, R. M. Proton release during adsorption of heavy metal ions by a hydrous manganese dioxide // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1979. – Vol. 43, N 11. – P. 1855–1857.
- 116. 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.
- 117. Merrington, G. The flux of Cd, Cu, Pb and Zn in mining polluted soils / G. Merrington, B. J. Alloway // Water, Air, & Soil Pollution. 1994. Vol. 73, N 1. P. 333–344.
- 118. 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.
- 119. Mott, C. J. B. Anion and ligand exchange // The Chemistry of Soil Processes / D. J. Greenland & M. H. B. Hayes (ed.). - N. Y. : John Wiley & Sons, 1981. -P. 179-219.
- 120. 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.
- 121. Naidu, R. Cadmium sorption and transport in variable charge soils : a review / R. Naidu, R. S. Kookana, M. E. Sumner, R. D. Harter, K. G. Tiller // J. of Environ. Quality. - 1997. - Vol. 26, N 3. - P. 602-617.
- 122. 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.
- 123. Padmanabham, M. Comparative study of the adsorption-desorption behaviour of copper (II), zinc (II), cobalt (II), and lead (II) at the goethite-solution interface // Australian J. of Soil Research. – 1983. – Vol. 21, N 4. – P. 515–525.
- 124. Papanicolaou, E. P. A contribution to the study of ZnCl⁺ adsorption by soils / E. P. Papanicolaou, C. Nobeli // Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde. – 1977. – Bd 140, N 5. – S. 543–548.
- 125. Petruzzelli, G. Residual effect of application of sewage sludge on heavy metals sorption by soil / G. Petruzzelli, B. M. Petronio, M. C. Gennaro, A. Vanni, A. Liberatori, M. Barbafieri, B. Pezzarossa // Annali di Chimica. – 1997. – Vol. 87, N 11/12. – P. 733–742.
- 126. Puls, R. W. Sorption of cadmium, nickel, and zinc by kaolinite and montmorillonite suspensions / R. W. Puls, H. L. Bohn // Soil Sci. Society of America J. – 1988. – Vol. 52, N 5. – P. 1289–1292.
- 127. Reddy, M. R. Distribution coefficients for nickel and zinc in soils / M. R. Reddy, S. J. Dunn // Environ. Pollution (Ser. B). – 1986. – Vol. 11, N 4. – P. 303–313.
- 128. Saeed, M. Relations between suspension pH and zinc solubility in acid and calcareous soils / M. Saeed, R. L. Fox // Soil Sci. – 1977. – Vol. 124, N 4. – P. 199–204.
- 129. Saha, S. K. / S. K. Saha, S. L. Dutta, S. K. Chakrabarti // J. of Indian Chemical Society. – 1979. – Vol. 56. – Р. 1129. – по [122].
- 130. Schindler, P. W. Ligand properties of surface silanol groups. I. Surface complex formation with Fe³⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ / P. W. Schindler, B. Furst, R. Dick, P. U. Wolf// J. of Colloid & Interface Sci. 1976. Vol. 55, N 2. P. 469–475.

- 131. Schindler, P. W. Surface complexes at oxide–water interfaces // Adsorption of Inorganics at Solid–Liquid Interfaces / M. Anderson & A. Rubin (ed.). – Ann Arbor, MI : Ann Arbor Science Publishers, 1981. – P. 1–49.
- 132. Schlinkert, A. Gehalte an organischer Substanz sowie Speziesverteilung verschiedener Schwermetalle in der Lösungsphase von Oberböden / A. Schlinkert, G. W. Brümmer // Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft. – 1991. – Bd 66. – S. 397–400.
- 133. Schnitzer, M. Organo-metallic interactions in soils: 8. An evaluation of methods for the determination of stability constants of metal-fulvic acid complexes / M. Schnitzer, E. H. Hansen // Soil Sci. – 1970. – Vol. 109, N 6. – P. 333–340.
- 134. Shukla, U. C. Zinc adsorption in some soils as affected by exchangeable cations / U. C. Shukla, S. B. Mittal, R. K. Gupta // Soil Sci. – 1980. – Vol. 129, N 6. – P. 366–370.
- 135. Shuman, L. M. The effect of soil properties on zinc adsorption by soils // Soil Sci. Society of America Proceedings. – 1975. – Vol. 39, N 3. – P. 454–458.
- 136. Shuman, L. M. Adsorption of Zn by Fe and Al hydrous oxides as influenced by aging and pH // Soil Sci. Society of America J. – 1977. – Vol. 41, N 4. – P. 703–706.
- 137. Shuman, L. M. Effect of ionic strength and anions on zinc adsorption by two soils // Soil Sci. Society of America J. – 1986. – Vol. 50, N 6. – P. 1438–1442.
- 138. Shuman, L. M. Effects of nitrilotriacetic acid on metal adsorption isotherms for two soils // Soil Sci. – 1995. – Vol. 160, N 2. – P. 92–100.
- 139. Shuman, L. M. Effect of organic waste amendments on zinc adsorption by two soils // Soil Sci. – 1999. – Vol. 164, N 3. – P. 197–205.
- 140. Sidhu, A. S. Adsorption and desorption of zinc in different soils / A. S. Sidhu, N. S. Randhawa, M. K. Sinha // Soil Sci. – 1977. – Vol. 124, N 4. – P. 211–218.
- 141. *Silviera, D. J.* Extractability of copper, zinc, cadmium, and lead in soils incubated with sewage sludge / *D. J. Silviera, L. E. Sommers* // J. of Environ. Quality. 1977. Vol. 6, N 1. P. 47–52.
- 142. Singh, S. P. Heavy metal interactions with phosphatic clays: sorption and desorption behavior / S. P. Singh, L. Q. Ma, W. G. Harris // J. of Environ. Quality. – 2001. – Vol. 30, N 6. – P. 1961–1968.
- 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. 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.
- 145. Sposito, G. Trace metals in contaminated waters // Environ. Sci. & Technol. 1981. Vol. 15, N 4. – P. 396–403.
- 146. 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.
- 147. Sposito, G. The Surface Chemistry of Soils. N. Y. : Oxford University Press, 1984. 234 p.
- 148. 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.
- 149. Tessier, A. Trace metal speciation in the Yamaska and St. François Rivers (Quebec) / A. Tessier, P. G. C. Campbell, M. Bisson // Canadian J. of Earth Sci. – 1980. – Vol. 17, N 1. – P. 90–105.

- 150. Tiller, K. G. The synthesis of zinc silicates at 20°C and atmospheric pressure / K. G. Tiller, J. G. Pickering // Clays & Clay Minerals. – 1974. – Vol. 22, N 5/6. – P. 409–416.
- 151. Tiller, K. G. The sorption of Cd, Zn and Ni by soil clay fractions: Procedure for partition of bound forms and their interpretation / K. G. Tiller, J. Gerth, G. Brümmer // Geoderma. – 1984. – Vol. 34, N 1. – P. 1–16.
- 152. Travis, C. C. A survey of sorptive relationships for reactive solutes in soil / C. C. Travis, E. L. Etnier // J. of Environ. Quality. – 1981. – Vol. 10, N 1. – P. 8–17.
- 153. Tuschal, J. R., Jr. Complexation of heavy metals by aquatic humus: A comparative study of five analytical methods / J. R. Tuschal, Jr., P. L. Brezonic // Aquatic and Terrestrial Humic Materials / R. F. Christman, E. T. Gjessing (ed.). Ann Arbor, MI: Ann Arbor Sci. Publishers, 1983. P. 275–294.
- 154. Udo, E. J. Zinc adsorption by calcareous soils / E. J. Udo, H. L. Bonn, T. C. Tucker // Soil Sci. Society of America Proceedings. – 1970. – Vol. 34, N 3. – P. 405–407.
- 155. 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. – Bilthoven, the Netherlands, 1995. – URL: http://rivm.openrepository.com/rivm/bitstream/10029/10397/1/719101013.pdf
- 156. Van der Sloot, H. A. Similarities in the leaching behaviour of trace contaminants from waste, stabilized waste, construction materials, and soils / H. A. Van der Sloot, R. N. J. Comans, O. Hjelmar // Sci. of the Total Environ. – 1996. – Vol. 178, N 2. – P. 111–126.
- 157. Veeresh, H. Competitive adsorption behavior of selected heavy metals in three soil types of India amended with fly ash and sewage sludge / H. Veeresh, S. Tripathy, D. Chaudhuri, B. R. Hart, M. A. Powell // Environ. Geology. 2003. Vol. 44, N 3. P. 363–370.
- 158. Waller, P. A. Effect of time and pH on the lability of copper and zinc sorbed on humic acid particles / P. A. Waller, W. F. Pickering // Chemical Speciation & Bioavailability. – 1992. – Vol. 4. – P. 29–41.
- 159. Wilkens, B. J. Accumulation of cadmium and zinc from diffuse immission on acid sandy soils, as a function of soil composition / B. J. Wilkens, J. P. G. Loch // Water, Air, & Soil Pollution. – 1997. – Vol. 96, N 1/4. – P. 1–16.
- 160. 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.
- 161. 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.
- 162. Yong, R. N. Selective sequential extraction analysis of heavy-metal retention in soil / R. N. Yong, R. Galvez-Cloutier, Y. Phadungchewit // Canadian Geotechnical J. – 1993. – Vol. 30, N 5. – P. 834–847.
- 163. Yong, R. N. Geoenvironmental Engineering: Contaminated Soils, Pollutant Fate, and Mitigation. – Boca Raton, FL : CRC Press, 2001. – 307 p.
- 164. 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.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

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

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ТЕРМИНЫ. ОБОЗНАЧЕНИЯ. ИЗОТЕРМЫ	6
1.1. Обозначения	6
1.2. Классификация изотерм адсорбции по Джайлсу	8
1.3. Уравнения изотерм адсорбции	8
2. ОСНОВНЫЕ МЕХАНИЗМЫ И МОДЕЛИ СОРБЦИИ ЦИНКА	11
2.1. Геохимические фракции цинка в различных поглотителях	11
2.2. Подбор уравнения изотермы и использование его параметров	
для анализа механизмов сорбции	12
2.3. ЕКО и механизм адсорбции	21
2.4. Термодинамические характеристики процессов сорбции Zn	25
2.5. Коэффициент распределения	29
3. ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДНОЙ И ТВЕРДОЙ ФАЗ	
НА МЕХАНИЗМЫ СОРБЦИИ ЦИНКА	33
3.1. pH	33
3.2. Известковые почвы	37
3.3. Конкуренция с макрокатионами	41
3.4. Природа неорганического аниона	46
3.5. Комплексообразование цинка с органическими лигандами	50
3.6. Конкуренция с тяжелыми металлами	55
3.7. Корреляционный и регрессионный анализ влияния различных	
факторов на сорбцию цинка	63
4. АНТРОПОГЕННЫЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ И ПОВЕДЕНИЕ ЦИНКА	
В ПОЧВАХ И ПОРОДАХ	68
4.1. Применение осадка сточных вод и других органических	
удобрений	68
4.2. Депонирование твердых бытовых отходов	73
4.3. Промышленное загрязнение территорий	74
5. ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ И МИГРАЦИЯ ЦИНКА ИЗ ЗАГРЯЗНЕННЫХ	
ПОЧВ И ДЕПОНИРОВАННЫХ ОТХОДОВ	79
5.1. Миграция цинка из загрязненных почв	79
5.2. Потенциал выщелачивания цинка из различных материалов	80
5.3. Геохимическое моделирование выщелачивания цинка	83
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	85
ЛИТЕРАТУРА	88
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ	98

Путилина Вера Сергеевна Галицкая Ирина Васильевна Юганова Татьяна Игоревна

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

Цинк

Аналитический обзор

Компьютерная верстка выполнена Т. А. Калюжной

Лицензия ИД № 04108 от 27.02.01

Подписано в печать 12.03.2014. Формат 60×84/16. Бумага писчая. Гарнитура Times. Печать офсетная. Усл. печ. л. 6,5. Уч.-изд. л. 5,4. Тираж 140 экз. Заказ № 127.

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