

Сибирское отделение РАН
Учреждение Российской академии наук
Государственная публичная научно-техническая библиотека
Учреждение Российской академии наук
Институт геоэкологии им. Е.М. Сергеева РАН

Серия «Экология»
Издается с 1989 г.
Выпуск 90

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

**АДСОРБЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
ПОЧВАМИ И ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ.
ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЕНТА, УСЛОВИЯ,
ПАРАМЕТРЫ И МЕХАНИЗМЫ АДСОРБЦИИ**

Аналитический обзор

Новосибирск, 2009

ББК 40.3 + 26.303

Путилина, В. С. Адсорбция тяжелых металлов почвами и горными породами. Характеристики сорбента, условия, параметры и механизмы адсорбции = Heavy metals adsorption by soils and rocks : аналит. обзор / В. С. Путилина, И. В. Галицкая, Т. И. Юганова ; Учреждение Рос. акад. наук Гос. публич. науч.-техн. б-ка Сиб. отд-ния РАН, Учреждение Рос. акад. наук Ин-т геоэкологии им. Е. М. Сергеева РАН. – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2009. – 155 с. – (Сер. Экология. Вып. 90).

ISBN 978-5-94560-175-8

Данная работа – первый в России аналитический обзор, посвященный изучению поведения металлов в системе вода-порода. Рассматриваются механизмы и условия поглощения металлов (Cd, Zn, Cu, Pb, Ni, Co, Cr, As, Hg, Se, Ag), их десорбция и миграция с инфильтрующимися атмосферными осадками, что создает опасность загрязнения подземных вод. Изучены состав и характеристика твердой фазы природных сорбентов (почвенных и минеральных) в системе вода-порода, сорбционная способность различных гранулометрических фракций, литологические свойства почв и пород. Представлены корреляции параметров адсорбции с указанными свойствами природных сорбентов и относительная подвижность металлов.

Значительное влияние на сорбцию металлов оказывает состав жидкой фазы: pH, ионная сила, природа катионов и анионов. Представлены коэффициенты распределения металлов, уравнения регрессии и коэффициенты корреляции при адсорбции в различных условиях. Особое внимание обращено на растворенное органическое вещество в местах складирования отходов и его влияние на подвижность металлов.

Предлагаемый аналитический обзор существенно дополняет знания о закономерностях сорбции (десорбции) тяжелых металлов в различных условиях и о факторах, влияющих на величину сорбционных (десорбционных) параметров. Представленная информация будет полезна для выявления условий адсорбции металлов при обосновании выбора параметров моделирования их поведения в различных условиях в подземной гидросфере и сопредельных средах.

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

При составлении обзора использовано 245 работ отечественных (30) и зарубежных (215) авторов за последние 40 лет, представлены 64 таблицы и 21 рисунок.

The work presented is the first analytical review in Russia, devoted to the study of metal behavior within the water–rock system. The mechanisms and conditions of metals adsorption (Cd, Zn, Cu, Pb, Ni, Co, Cr, As, Hg, Se, Ag), their desorption and migration with percolating atmospheric precipitates resulting in the danger of groundwater contamination are considered. The natural sorbents (in soil and mineral) content and characteristics of solid phase in the water–rock system, sorption capacity of different granulometrical fractions, lithological properties of soils and rocks are investigated. Adsorption parameters correlations with the above-mentioned properties of natural sorbents and relative metals mobility are presented.

The content of liquid phase; pH, ion force, the nature of cations and anions have a considerable influence on the metal sorption. Metals distribution coefficients, regression equations and correlation coefficients for adsorption under different conditions are presented. Special attention is paid to the dissolved organic substance in sites of waste disposal and its influence on metals mobility.

The review presented does enrich our knowledge on patterns of heavy metals sorption (desorption) under different conditions and on factors influencing the value of sorption (desorption) parameters. It will be useful for revealing the conditions of metal adsorption at a substantiation of a choice of parameters for modeling their behavior under different conditions in subsurface hydrosphere and adjacent environments.

The review is for specialists dealing with the investigation of vadoze zone and groundwater contamination by heavy metals.

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. Капложной
канд. пед. наук Л.Б. Шевченко
Г.С. Саловой

ISBN 978-5-94560-175-8

© Учреждение Российской академии наук
Государственная публичная научно-техническая библиотека
Сибирского отделения РАН (ГПНТБ СО РАН), 2009

ПРЕДИСЛОВИЕ

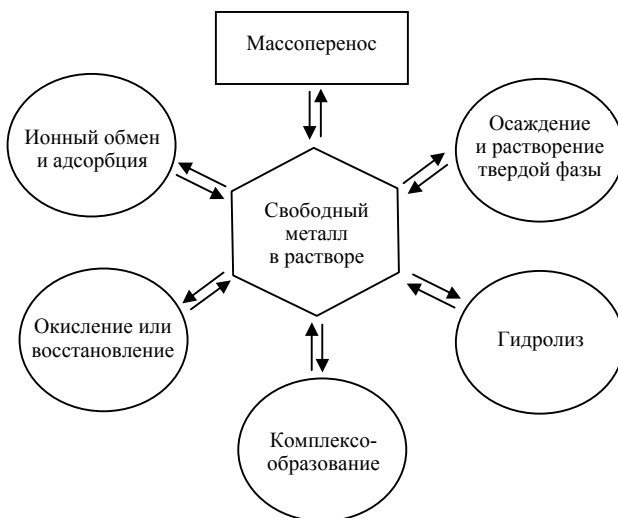
В последние десятилетия при решении проблем градостроительства все более актуальными становятся вопросы, связанные с освоением территорий, использовавшихся ранее для других целей: сельскохозяйственных угодий в поймах рек, полей фильтрации, свалок и т. п. Масштабы и характер загрязнения почв и горных пород на таких территориях чрезвычайно разнообразны. В особенности это относится к отложениям зоны аэрации, которая может играть роль как вторичного источника загрязнения, так и геохимического барьера (при инфильтрации загрязненного стока в период строительства, при утечках из канализационных сетей в период эксплуатации жилого комплекса и т. п.). Принятие решений о возможности использования территории и выбор природоохранных мероприятий основываются, главным образом, на результатах прогнозной оценки предполагаемого техногенного и антропогенного воздействия на компоненты природной среды, в том числе на подземные воды. При прогнозе качества подземных вод одной из важнейших задач является параметрическое обеспечение расчетных моделей миграции загрязняющих веществ.

Одним из основных физико-химических процессов на повторно используемых территориях является сорбция (десорбция) тяжелых металлов, что обуславливает необходимость исследования этих процессов и определения сорбционных (десорбционных) параметров отложений. В практике изыскательских работ такие определения, как правило, не проводятся, специальные лабораторные экспериментальные определения параметров выполняются редко, поэтому в расчетах обычно используют параметры, взятые из литературных данных или заложенные в базы данных используемого программного обеспечения. В связи с тем, что на величину сорбционных параметров значительное влияние оказывают многие факторы: минералогический состав отложений, содержание частиц тонких фракций, гидроксидов железа и марганца и степень их окристаллизованности, содержание органического вещества и др. — очевидна необходимость пополнения и развития баз данных для модельных расчетов. При выборе конкретных параметров на основе экспериментальных исследований важно учитывать характеристики использованного образца, а также условия проведения эксперимента.

Предлагаемый аналитический обзор «Адсорбция тяжелых металлов почвами и горными породами» существенно пополняет знания о закономерностях сорбции (десорбции) тяжелых металлов в различных условиях и о факторах, влияющих на величину сорбционных (десорбционных) параметров, что будет в значительной степени способствовать повышению достоверности прогноза загрязнения различных компонентов природной среды при градостроительном освоении территорий.

ВВЕДЕНИЕ

Поведение металлов в почвах и породах определяется рядом химических и физико-химических процессов, происходящих при многофазных равновесиях. Металлы могут находиться в растворенном состоянии во влаге зоны аэрации, занимать обменные участки или специфически адсорбироваться на неорганических элементах почв или пород, связываться с нерастворимым органическим веществом, осаждаться в виде чистых веществ или смесей, а также входить в структуру минералов. На рисунке показаны основные процессы, контролирующие поведение металлов в растворе.



Основные процессы, влияющие на распределение свободного металла в системе «раствор – твердая фаза» [177]

Адсорбция – важнейший из этих процессов, посредством которого растворенные вещества связываются с поверхностью твердой фазы, формируя поверхностные или внутрисферные комплексы. Когда механизм удаления растворенного вещества из раствора неизвестен, следует применять термины *удерживание*, *поглощение* или *сорбция*, а термин *адсорбция* – только для описания формирования комплексов растворенного вещества с активными функциональными группами поверхности твердой фазы. Однако термин *адсорбция* часто используют для всех вышеупомянутых процессов, поскольку в большинстве экспериментов их нельзя различить [54].

В настоящем обзоре не проводится четкого разделения в использовании терминов «сорбция» и «адсорбция», за исключением случаев, когда рассматриваются конкретные процессы.

Адсорбционная способность почв и пород (как обменная, так и специфическая) определяется количеством и типом доступных участков. Адсорбция металлов обычно связана с такими свойствами почв и пород как содержание глинистых частиц, органического вещества, оксидов Fe и Mn и карбоната кальция, pH, с составом раствора и присутствием в нем конкурирующих компонентов. На адсорбционные процессы влияют и другие свойства почв и пород, а также природа поглощаемого элемента. Сочетание этих условий может способствовать или препятствовать миграции металлов.

В настоящем обзоре рассматриваются условия и механизмы сорбции и десорбции металлов (Cd, Zn, Cu, Pb, Ni, Co, Cr, As, Hg, Se, Ag) почвами и горными породами. Собраны и систематизированы литературные данные о параметрах сорбции и десорбции в различных экспериментальных и природных условиях. Представлены адсорбционные свойства системы «раствор – твердая фаза». В дальнейшем предполагается рассмотреть особенности поведения отдельных металлов в этой системе.

1. ТЕРМИНЫ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

В литературе по вопросам адсорбции металлов в почвах и породах встречаются весьма разнообразные обозначения и названия одних и тех же величин и понятий. В настоящем обзоре для таких величин и терминов выбрано и представлено в табл. 1.1–1.3 унифицированное обозначение. Приведена используемая во многих исследованиях классификация форм изотермы сорбции по Джайлсу (С.Н. Giles), а также основные типы и формы уравнений адсорбции.

1.1. Принятые обозначения

Т а б л и ц а 1.1

Обозначения и названия величин

Обозначение	Названия	Английские названия	Тип единицы измерения
1	2	3	4
Переменные и параметры уравнений адсорбции			
c	Равновесная концентрация компонента в жидкой фазе	Concentration in liquid	(масса компонента) $\times$ (объем раствора) ⁻¹
q	Содержание компонента в твердой фазе	Concentration in solid	(масса компонента) $\times$ (масса твердой фазы) ⁻¹
$Q_{\max}$	Предельная сорбционная емкость твердой фазы, емкость монослоя Ленгмюра	Adsorption maximum, Langmuir monolayer capacity	(масса компонента) $\times$ (масса твердой фазы) ⁻¹
K_d	Коэффициент распределения	Distribution coefficient, partition coefficient	(объем раствора) $\times$ (масса твердой фазы) ⁻¹
K_T	Безразмерный коэффициент распределения: $K_T = K_d \rho$, где ρ – объемная плотность породы	–	б/р
K_L	Коэффициент Ленгмюра	Langmuir coefficient, bonding constant	(объем раствора) $\times$ (масса компонента) ⁻¹

Продолжение табл. 1.1

1	2	3	4
K_F	Коэффициент адсорбции Фрейндлиха	Freundlich coefficient, Freundlich distribution coefficient, Freundlich constant	$(\text{объем раствора})^{1/n} \times (\text{масса твердой фазы})^{-1} \times (\text{масса компонента})^{1-1/n}$ или упрощенно: $(\text{объем раствора}) \times (\text{масса твердой фазы})^{-1}$
$1/n$	Показатель степени в уравнении Фрейндлиха	Power, exponent	б/р
Другие величины			
BET	(Удельная) площадь только внешней поверхности	Brunauer-Emmett-Teller surface area	$(\text{длина})^2 \times (\text{масса твердой фазы})^{-1}$
I	Ионная сила раствора	Ionic strength	M (= моль л ⁻¹)
$K_{\text{уст}}$	Константа устойчивости комплекса, константа комплексообразования (отношение концентрации комплекса к произведению концентраций исходных продуктов в степенях стехиометрических коэффициентов)	Stability constant, complex formation constant	Обычно не указывается
$K_{\text{Ca}}^{\text{Me}}$	Коэффициент селективности = $(q_{\text{Me}} / q_{\text{Ca}}) / (c_{\text{Me}} / c_{\text{Ca}})$; характеризует предпочтение поглощающей поверхностью металла по сравнению с Ca при катионном обмене	Selectivity coefficient, separation factor, solid phase distribution coefficient	б/р
ZPC	Нулевая точка заряда, точка нулевого заряда (значение pH, при котором поверхность электронейтральна)	Zero point of charge, point of zero charge, point of zero net charge, point of zero net proton charge	единица pH
ЕКО	Емкость катионного обмена, катионообменная способность	Cation exchange capacity	моль $\times$ (масса твердой фазы) ⁻¹
ИП	Ионный потенциал	Ionic potential	заряд $\times$ ионный радиус ⁻¹
УПП	Удельная площадь поверхности	Specific surface area	$(\text{длина})^2 \times (\text{масса твердой фазы})^{-1}$
β	Общая константа устойчивости (произведение отдельных констант устойчивости $K_{\text{уст}}$ при многоступенчатом комплексообразовании)	—	Обычно не указывается

Окончание табл. 1.1

1	2	3	4
[]	Концентрация компонента в растворе	Concentration in solution	(масса компонента) × (объем раствора) ⁻¹
Индексы для содержания металла (Me)			
Me _d	Дитионит-растворимый металл (Fe _d , Mn _d , Al _d) в твердой фазе	Dithionite-soluble metal	(масса металла) × (масса твердой фазы) ⁻¹
Me _o	Оксалат-растворимый металл (Fe _o , Mn _o) в твердой фазе	Oxalate-soluble metal	»
Me _{ад}	Адсорбированный металл	Metal adsorbed	»
Me _о	Общее содержание металла в твердой фазе	Total metal concentration	»
Me _{ор}	Общая концентрация растворенного металла	Total soluble metal concentration	(масса металла) × (объем раствора) ⁻¹
Me _{рoв}	Металл, закомплексованный растворенным органическим веществом	Metal complexed by DOC (DOM)	»

Т а б л и ц а 1.2

Термины статистики (анализ корреляций, уравнения регрессии)

Обозначение	Название, содержание термина	Английское название
n	Объем выборки (набора данных); число значений независимой переменной	Sample size
r	Коэффициент корреляции; $0 \leq r \leq 1$; мера линейной зависимости переменных: $r = 1$ – полная зависимость, $r = 0$ – нет зависимости (корреляции)	Correlation coefficient
R	Коэффициент множественной корреляции; $0 \leq R \leq 1$; характеризует точность подгонки уравнения регрессии к имеющимся данным: уравнение объясняет долю R^2 изменчивости переменных	Multiple correlation coefficient
p	Уровень значимости; $0 \leq p \leq 1$; мера ненадежности корреляции (возможности ошибки ложной связи); характеризует репрезентативность выборки, т. е. правомерность переноса результата на другие объекты: $p = 1$ – отсутствие значимости; $p = 0$ – абсолютная значимость	Significance value
*	При значении коэффициента корреляции обозначает уровень значимости $p < 0,05$	–
**	Уровень значимости $p < 0,01$	–
***	Уровень значимости $p < 0,001$	–

Некоторые сокращения

Сокращение	Название	Английское сокращение	Английское название
ОВ	Органическое вещество	OM	Organic matter
РОВ	Растворенное органическое вещество	DOM	Dissolved organic matter
РОУ	Растворенный органический углерод	DOC	Dissolved organic carbon

1.2. Классификация изотерм адсорбции

Классификация форм изотермы адсорбции предложена в 1960 г. Ч. Джайлсом [10, 111–113] (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 [130].

Класс S назван по форме кривой (S-образная): на начальном участке вогнутая, затем выпуклая. Класс L (Ленгмюра) наиболее распространен, эта

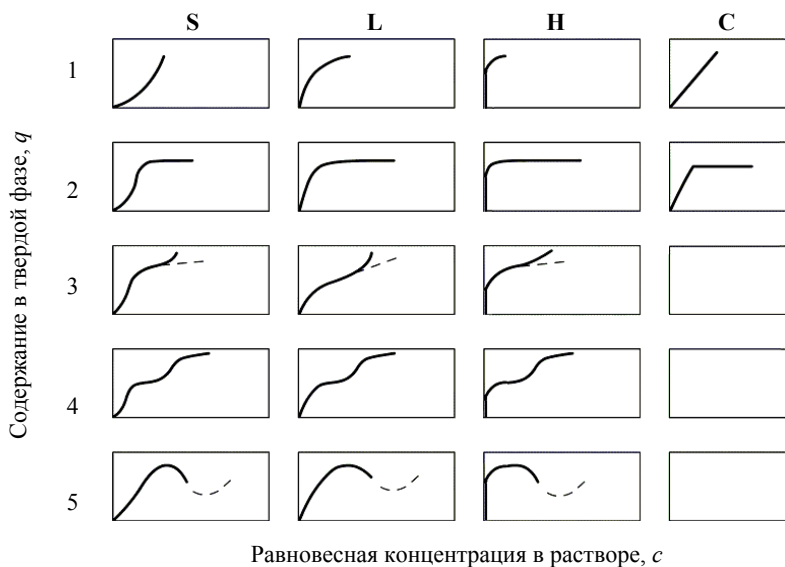


Рис. 1.1. Классификация форм изотерм сорбции по Ч. Джайлсу [10]

кривая выпукла, может асимптотически стремиться к максимуму. Класс Н (high) – сорбция с высоким сродством, на начальном участке кривая почти вертикальна. Класс С (conspant) – линейная изотерма. Номер типа связан с последующим изменением формы кривой при более высоких концентрациях (обусловленным исчерпанием действующих и / или включением новых механизмов адсорбции). Тип 5 обычно обозначают max.

В отечественной литературе в качестве типовых иногда выделяют линейную, выпуклую и вогнутую изотермы, объясняя форму кривой соотношением нескольких одновременно протекающих физико-химических процессов [22].

1.3. Уравнения адсорбции

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

- **изотерма Ленгмюра** (тип L-2, асимптотически стремится к максимуму)

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

или в линейных формах

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

$$\frac{c}{q} = \frac{c}{Q_{\max}} + \frac{1}{K_L Q_{\max}}, \quad \text{т. е. линейно } c / q \text{ от } c; \quad (1.3)$$

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{K_L Q_{\max} c} + \frac{1}{Q_{\max}}, \quad \text{т. е. линейно } 1 / q \text{ от } 1 / c; \quad (1.4)$$

- **изотерма Фрейндлиха** (тип Н-1 или S-1, возрастает неограниченно)

$$q = K_F c^{1/n} \quad (1.5)$$

или в линейной форме

$$\log q = \log K_F + 1/n \log c; \quad (1.6)$$

- **изотерма Генри или линейная изотерма (тип С-1)**

$$q = K_d c, \quad (1.7)$$

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

Согласно теории уравнение Фрейндлиха лучше описывает поведение слабо окристаллизованных или аморфных адсорбентов с практически непрерывным распределением поверхностных участков по адсорбционной активности. Уравнение Ленгмюра характеризует поверхность с одним или несколькими типами участков.

Линейные формы изотерм (уравнения 1.2–1.4 и 1.6) наглядно показывают пригодность (или непригодность) выбранного типа уравнения для подгонки экспериментальных данных и позволяют быстро оценить его параметры по наклону и отсечке графика. Отклонение от линейности в некоторой части графика может указывать на изменение механизма адсорбции.

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. Например, если адсорбция проходит по уравнению Ленгмюра, то из уравнений 1.1 и 1.2 имеем соответственно

$$K_d = \frac{K_L Q_{\max}}{1 + K_L c} \quad (1.8)$$

или

$$K_d = K_L (Q_{\max} - q), \quad (1.9)$$

т. е. K_d уменьшается с ростом c или q .

2. ХАРАКТЕРИСТИКА СОРБЕНТОВ

Распределение тяжелых металлов в почвах и породах в значительной степени обусловлено сорбционными процессами в системе «раствор – твердая фаза», где последняя может включать органические и минеральные компоненты. Наиболее высокой сорбционной способностью в зоне аэрации обладают почвы, причем, если почва содержит много коллоидного органического и минерального материала, то она может сорбировать и удерживать металлы в большей степени, чем почва, бедная этими материалами. Коллоидные силикаты, карбонаты, фосфаты, оксиды и органическое вещество – все эти компоненты вносят вклад в удерживание металлов [170].

Органическая материя может быть основным источником катионообменной способности почв и пород. Почвенная органическая материя состоит из живых организмов, растворимых биохимикатов (аминокислоты, белки, углеводы, органические кислоты, полисахариды, лигнин и т. д.) и нерастворимых гумусовых веществ. Гумусовые вещества, образованные в результате микробиальной деятельности, состоят из полимеров алифатических и ароматических соединений и содержат очень сложную смесь функциональных групп (ФГ), например, карбоксильных, фенольных, спиртовых, кето- и аминогрупп и др. В ассоциации металлов с органическим веществом участвуют как слабые, так и прочные химические связи ФГ. С глубиной содержание органического вещества уменьшается, так что более важной для сорбции становится поверхность минеральных компонентов [2].

Из минеральной составляющей твердой фазы наибольшей сорбционной способностью характеризуются глинистые минералы, в особенности монтмориллонит, а также оксиды Fe, Mn и Al. Карбонатные минералы также могут связывать металлы, предоставляя свою поверхность и формируя новую твердую фазу для адсорбции.

2.1. Поглощающая поверхность твердой фазы

Поверхность твердой фазы несет отрицательный или положительный заряд в зависимости от характера поверхности и pH жидкой фазы. Поглощающую поверхность можно представить, например, как $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, $=\text{Fe}-\text{OH}$, $\equiv\text{Mn}-\text{OH}$. Группы $-\text{OH}$ обладают амфотерными свойствами и ведут себя

либо как кислоты, либо как основания. В кислой среде происходит протонирование ОН-групп, например, MeOH_2^+ , в щелочной – диссоциация, – MeO^- . Значение pH, при котором суммарный заряд протонированных групп равен суммарному заряду диссоциированных групп (т. е. концентрации $[\text{MeOH}_2^+] = [\text{MeO}^-]$), называется *нулевой точкой заряда*, ZPC (см. табл. 1.1). При $\text{pH} < \text{ZPC}$ $[\text{MeOH}_2^+] > [\text{MeO}^-]$, т. е. поверхность заряжена положительно; при $\text{pH} > \text{ZPC}$ $[\text{MeOH}_2^+] < [\text{MeO}^-]$, и поверхность заряжена отрицательно.

Например, ZPC гетита находится в области 7,5–8,3, и при pH 5–7 поверхность заряжена положительно (FeOH_2^+), а при pH 8–10 – отрицательно (FeO^-). ZPC для MnO_2 находится в области 2,8–4,5. Поэтому при слабокислом, нейтральном и щелочном значениях pH преобладают виды MnO^- , поверхность оксида заряжена отрицательно. При низких (кислых) значениях $\text{pH} < 2,8$ поверхность заряжена положительно.

Постоянный суммарный отрицательный заряд на поверхности глинистых сорбентов обусловлен дисбалансом заряда в процессе изоморфного замещения кремния Si^{4+} в тетраэдрических слоях алюминием Al^{3+} и/или замещением алюминия Al^{3+} в октаэдрических слоях глинистых алюмосиликатов магнием Mg^{2+} , железом Fe^{2+} и т. д. В этих условиях изменение pH не влияет на заряд поверхности, поэтому она называется постоянно заряженной. Отрицательный заряд поглощающей поверхности зависит от наличия краевых участков (ребер кристаллов) слоистых силикатов глинистых минералов, присутствия поверхностей оксидов, гидроксидов, карбонатов и органического вещества (кислотные функциональные группы). Заряд является результатом ассоциации и диссоциации протонов из поверхностных функциональных групп. Структурный заряд, сформировавшийся на любой *постоянной или в зависимости от pH заряженной поверхности*, должен быть сбалансирован ионами противоположного заряда вблизи поверхности. Катионообменная способность характеризует количество отрицательно заряженных мест для адсорбции катионов, а анионообменная способность – количество положительно заряженных мест при адсорбции анионов. Однако анионная адсорбционная способность твердой фазы очень мала по сравнению с катионной [177].

Поглощающая поверхность обладает сорбционными участками с различным родством к металлу. Связь может осуществляться слабыми физическими силами Ван-дер-Ваальса, электростатическим взаимодействием при формировании комплексов внешней сферы (ионный обмен) или за счет специфической адсорбции (хемосорбции) в форме комплексов внутренней сферы. Может также происходить поверхностное осаждение и соосаждение [215]. В этой связи сложно прогнозировать сорбцию металлов в многокомпонентных системах.

2.2. Типы сорбентов и их сорбционная способность

Минеральные сорбенты как природные, так и формирующиеся в процессе образования зоны загрязнения, можно разделить на два типа: *сорбенты с кристаллическим строением* и *сорбенты со слабо кристаллической и аморфной структурой* [31].

К первому типу относятся прежде всего алюмосиликаты и железоалюмосиликаты. Алюмосиликаты с двумерной слоистой структурой представлены глинистыми минералами и слоистыми цеолитами. Это минералы групп каолинита (каолинит), монтмориллонита (монтмориллонит и нонтронит), гидрослюд (иллит, гидробиотит) и слюд (биотит, мусковит). К железоалюмосиликатам относят глауконит. Кроме того, первый тип включает также некоторые оксиды и гидроксиды железа (гетит, гидрогетит, гематит и гидрогематит) и основные соли тяжелых металлов (ТМ).

Второй тип сорбентов объединяет оксиды и гидроксиды железа, марганца и алюминия со слабо кристаллической и аморфной структурой.

Среди сорбентов первого типа наибольшей сорбционной способностью обладают цеолиты, второе место занимают основные соли ТМ и затем следуют глинистые минералы. Среди последних наблюдается следующий порядок возрастания сорбционной способности: биотит < мусковит $\approx$ каолинит < иллит < нонтронит < монтмориллонит < вермикулит [27, 31]. В табл. 2.1 представлена сорбционная способность некоторых минералов.

Т а б л и ц а 2.1

Сорбционные свойства некоторых минералов [31]

Сорбент	Формула	Сорбционная способность, мг-экв г ⁻¹	Виды сорбции ⁽¹⁾		
			физическая	хемосорбция	ионный обмен
1	2	3	4	5	6
<i>I туп</i>					
Монтмориллонит	$\text{Mg}(\text{OH})_4[\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0,38–1,50	+++	++	+++
Нонтронит	$\text{Fe}_2(\text{OH})_4[\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0,57–0,67	+++	++	+++
Каолинит	$\text{Al}_4(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$	0,02–0,10	++	+	++
Вермикулит	$\text{Mg}_3(\text{Al Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Mg}_{0,35} \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	1,00–1,73	++	+	+++
Иллит	$\text{K}_{<1}\text{Al}_2(\text{OH})_2[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0,13–0,46	++	+	+++
Мусковит	$\text{KAl}_2(\text{OH}, \text{F})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$	0,05–0,11	+	+	++

1	2	3	4	5	6
Биотит	$K(Fe, Mg)_3(OH, F)_2[AlSi_3O_{10}]$	0,03–0,08	+	+	++
Глауконит	$K_{2-3}(Mg, Fe^{2+}, Ca)_{1-3}(Fe^{3+}, Al)_{3-6}[(OH)_8/Al_{3-2}Si_{13-14}O_{40}]$	0,12–0,25	++	+	+++
Анальцим	$Na[AlSi_2O_6] \cdot 2H_2O$	4,50	++	+	++
Шабазит	$(Ca, Na_2, K_2)[Al_2Si_4O_{12}] \cdot 6H_2O$	4,00	++	+	+++
Натролит	$Na_2[Al_2Si_8O_{10}] \cdot 2H_2O$	5,30	++	+	+++
Кварц	SiO_2	0,02–0,04	+	+	–
Гетит	$Fe_2O_3 \cdot H_2O$	0,05–0,07	++	++	++
Гидрогетит	$HFeO_2 \cdot nH_2O$	0,07–0,12	++	++	+++
Гематит	$\alpha-Fe_2O_3$	0,06–0,08	++	++	++
Гидрогематит	$\alpha-Fe_2O_3 \cdot nH_2O$	0,09–0,11	++	++	++
Основные соли ТМ	$MeA_{(2-n)/2}(OH)_n^{(2)}$	0,10–8,50	–	–	+++
<i>И т.п.</i>					
Гидроксид железа (III)	$Fe(OH)_3 \cdot nH_2O$	0,07–1,47	+++	+++	+++
Гидроксид железа (II)	$Fe(OH)_2 \cdot nH_2O$	0,07–1,47	+++	+++	+++
Гидроксид алюминия	$Al(OH)_3 \cdot nH_2O$	0,03–0,20	+++	+++	+++
Диоксид марганца	$MnO_2 \cdot H_2O$	0,03–0,20	+++	+++	+++

(1) Сорбция: +++ очень хорошая, ++ хорошая, + слабая, – отсутствует.

(2) Me – Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ; A – Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- .

Сорбенты второго типа характеризуются высокой сорбционной способностью, особенно в период их формирования на стадии аморфного образования. С ростом упорядоченности структуры сорбционная способность уменьшается. Как правило, оксиды характеризуются меньшей сорбционной способностью, чем гидроксиды. Хорошими сорбентами являются ожелезненные глины, суглинки, супеси, пески. Сорбционная способность пород с преобладанием каолинита или кварца, содержащих железо, выше, чем без железа, а с преобладанием минералов монтмориллонитового типа – ниже (табл. 2.2) [31].

Т а б л и ц а 2.2

**Сорбционная способность ожелезненных и нежелезненных
природных сорбентов [31]**

Сорбент	Преобладающий минерал	Содержание Fe ₂ O ₃ , мг г ⁻¹	Сорбционная способность, мг-экв г ⁻¹
Гумбрин	Монтмориллонит	—	0,789
Гумбрин ожелезненный	»	12,50	0,647
Бентонит	»	—	0,879
Бентонит ожелезненный	»	27,00	0,500
Мусковит	Мусковит	—	0,303
Мусковит ожелезненный	»	8,50	0,145
Каолин просяновский	Каолинит	—	0,068
Каолин просяновский ожелезненный	»	1,62	0,103
Каолин мариупольский	»	—	0,068
Каолин мариупольский ожелезненный	»	1,50	0,081
Кварц	Кварц	—	0,027
Кварц ожелезненный	»	1,20	0,036
Кремнекислота аморфная	—	—	0,033
Кремнекислота аморфная ожелезненная	—	4,00	0,021

2.3. Сорбционная способность различных гранулометрических фракций

Среди минеральных компонентов твердой фазы, оказывающих влияние на подвижность тяжелых металлов, наиболее существенную роль играют тонкодисперсные глинистые и железистые минералы. Гранулометрические фракции можно разделить по сорбционной способности на две группы. К первой относятся фракции мелкого гравия, мелкой пыли и ила – с высокой удельной площадью поверхности. Фракции второй группы – крупный и средний песок, мелкий песок, крупная и средняя пыль – относятся к глинистым минералам. Фракции первой группы обладают большим количеством реакционных центров, способных взаимодействовать с ионами тяжелых металлов, чем фракции из второй группы [31].

Д.В. Ладонин [16] исследовал поглощение ионов Cu, Zn, Cd, Pb различными фракциями конкреционного горизонта подзолистого почвы; гранулометрический и минералогический состав показаны в табл. 2.3. На основе

Т а б л и ц а 2.3

Гранулометрический состав, минералогический состав и содержание
Fe и Mn в изученной подзолистой почве [16]

Литология	Фракция, мм	Содержание, %	Состав (по убыванию количества минерала)	Fe, г кг ⁻¹	Mn, г кг ⁻¹
Гравий мелкий	1–3	6,0	Кварц, полевые шпаты, лепидокрокит ⁽¹⁾	53,6	3,56
Песок крупный и средний	1–0,25	3,6		14,6	0,80
Песок мелкий	0,25–0,05	8,2	Кварц, полевые шпаты, лепидокрокит ⁽¹⁾	11,4	0,73
Пыль крупная и средняя	0,005–0,05	70,9	Кварц, каолинит, полевые шпаты, иллит, хлорит, лепидокрокит ⁽¹⁾ , вермикулит ⁽¹⁾	12,2	0,80
Пыль мелкая	0,001–0,005	7,7	Каолинит, иллит, почвенный хлорит, вермикулит ⁽¹⁾	15,0	0,48
Ил	< 0,001	3,6	Каолинит, иллит, почвенный хлорит, вермикулит ⁽¹⁾	13,1	0,35

⁽¹⁾ Минерал однозначно не определен.

этих данных сделан вывод, что в крупных фракциях основными компонентами, способными к поглощению тяжелых металлов из растворов, являются железистые минералы, а в тонких фракциях – глинистые минералы.

Параметры уравнений Ленгмюра (1.1), рассчитанные по конечным участкам изотерм сорбции, приведены в табл. 2.4. Как следует из представленных результатов, существуют большие различия в поглощении элементов разными гранулометрическими фракциями. Гранулометрическая фракция, более прочно связывающая ионы металлов, обладает меньшей сорбционной емкостью, чем фракция, закрепляющая металл слабее.

По величине сорбционной емкости ($Q_{\max}$) гранулометрической фракции в большинстве случаев элементы можно расположить в следующий ряд: $Cd > Pb > Cu > Zn$. По прочности удерживания поверхностью (K_L) они располагаются в другой последовательности: $Pb > Zn > Cu > Cd$ [16]. Для более детального сравнения особенностей поглощения твердой фазой различных элементов изучено конкурентное поглощение Cu, Zn, Cd, Pb различными гранулометрическими фракциями. В табл. 2.5 приведены параметры уравнения Ленгмюра при конкурентной сорбции тяжелых металлов.

Происходит заметное изменение поглощения всех элементов по сравнению с индивидуальной сорбцией. Значительно возрастают показатели сорбционной емкости всех гранулометрических фракций для Zn, Pb, Cd.

Т а б л и ц а 2.4

Параметры уравнений Ленгмюра при индивидуальной сорбции металлов гранулометрическими фракциями почвы [16]

Фракция, мм	Медь		Цинк		Кадмий		Свинец	
	$Q_{\max},$ мм кг ⁻¹	$K_L,$ л мм ⁻¹	$Q_{\max},$ мм кг ⁻¹	$K_L,$ л мм ⁻¹	$Q_{\max},$ мм кг ⁻¹	$K_L,$ л мм ⁻¹	$Q_{\max},$ мм кг ⁻¹	$K_L,$ л мм ⁻¹
> 1	32,68	0,14	0,30	4,88	96,15	0,02	65,79	2,81
1–0,25	36,63	0,10	1,15	0,97	476,19	0,001	13,32	5,36
0,25–0,05	35,34	0,09	0,77	1,02	312,50	0,01	12,18	17,47
0,05–0,005	33,11	0,09	0,92	1,15	373,37	0,005	8,87	19,77
0,005–0,001	32,05	0,16	0,44	3,59	138,89	0,01	44,05	0,81
< 0,001	31,65	0,19	0,39	4,90	62,50	0,05	45,25	2,151

Т а б л и ц а 2.5

Параметры уравнений Ленгмюра при конкурентной сорбции металлов гранулометрическими фракциями почвы [16]

Фракция, мм	Медь		Цинк		Кадмий		Свинец	
	$Q_{\max},$ мм кг ⁻¹	$K_L,$ л мм ⁻¹	$Q_{\max},$ мм кг ⁻¹	$K_L,$ л мм ⁻¹	$Q_{\max},$ мм кг ⁻¹	$K_L,$ л мм ⁻¹	$Q_{\max},$ мм кг ⁻¹	$K_L,$ л мм ⁻¹
> 1	4,67	3,76	5 000	0,20	1 667	1,20	588	1,31
1–0,25	0,35	18,92	11 111	0,07	2 500	0,40	385	0,90
0,25–0,05	0,55	45,10	10 000	0,08	2 000	0,63	385	0,72
0,05–0,005	2,31	4,58	11 111	0,08	2 500	0,36	385	1,30
0,005–0,001	3,81	5,40	5 000	0,22	1 429	2,33	769	2,60
< 0,001	7,04	3,57	5 000	0,25	1 370	7,30	526	3,80

Изучение вклада несиликатных соединений железа при конкурентной сорбции Cu, Zn, Cd, Pb показало, что после удаления указанных соединений из образцов почвы происходит существенное изменение сорбционной емкости и прочности связи. При этом становится заметным различное влияние железистых минералов на поглощение тяжелых металлов разными гранулометрическими фракциями (табл. 2.6).

Сравнение полученных результатов показало, что рост адсорбции Cu и Cd после удаления несиликатных соединений железа связан не только с увеличением сорбционной емкости, но и с ослаблением прочности связи для всех гранулометрических фракций, т. е. железистые минералы сильнее удерживают ионы Cu и Cd, чем глинистые. Напротив, адсорбция Pb после удаления несиликатных форм железа ослабевает: для всех фракций характерно почти десятикратное уменьшение сорбционной емкости. Можно предположить, что Pb предпочтительнее поглощается железистыми минералами, а не глинистыми. Для цинка существенных изменений в поглощении не отмечалось. Таким образом, эксперименты показали, что Cu и Cd проявляют большее сродство к глинистым минералам, а Pb – к железистым.

Способность к адсорбции металлов изменяется в последовательности: супесь > песок тонкозернистый > песок мелкозернистый > песок крупнозернистый [32]. Ф.И. Тютюновой впервые были получены значения коэффициентов распределения для свободных ионов, гидроксокомплексов и хлоридных комплексов тяжелых металлов (Cu, Pb, Zn, Mn(II), Fe(II), Ni, Co и Cd) в глинах, супесях и песках (табл. 2.7, 2.8, см. также [22]).

Т а б л и ц а 2.6

Параметры уравнений Ленгмюра при конкурентной сорбции металлов гранулометрическими фракциями почвы после удаления несиликатных соединений железа [16]

Фракция, мм	Медь		Цинк		Кадмий		Свинец	
	$Q_{\max},$ мм кг ⁻¹	$K_L,$ л мм ⁻¹	$Q_{\max},$ мм кг ⁻¹	$K_L,$ л мм ⁻¹	$Q_{\max},$ мм кг ⁻¹	$K_L,$ л мм ⁻¹	$Q_{\max},$ мм кг ⁻¹	$K_L,$ л мм ⁻¹
> 1	58,82	2,83	10 000	0,08	5 000	0,25	58,82	2,83
1–0,25	52,91	1,78	10 000	0,09	3 333	0,27	52,91	1,78
0,25–0,05	61,73	1,93	10 000	0,08	2 500	0,33	61,73	1,93
0,05–0,005	53,19	1,25	10 000	0,08	2 000	0,38	53,19	1,25
0,005–0,001	83,33	2,31	10 000	0,11	5 000	0,29	83,33	2,31
< 0,001	64,94	1,97	5 000	0,29	5 000	0,22	64,94	1,97

Т а б л и ц а 2.7

Значения коэффициентов распределения⁽¹⁾ свободных ионов тяжелых металлов для пород с различным минералогическим и литологическим составом [32]

Ион	Условия эксперимента	Ионная сила вод	Глина		Супесь			Песок		
			гумбрин	каолин	кальцевая	мелко-песчаная	грубо-песчаная	кальцевый	разно-зернистый	тонко-зернистый
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Pb ²⁺	Динамические	0,0004–0,002							17,3 ± 1,0	118 ± 9,0
	Статические	0,002	4 190	132						
	»	0,01–0,25			443–277	453–287	249–179	74,1–38,1		
	»	0,25–1,0			277–162	287–141	179–148	38,1–19,5		
Cu ²⁺	Динамические	0,001–0,020	3 162	224					27,7 ± 1,4	26,1 ± 1,4
	»	0,010							12,5 ± 0,7	
	Статические	0,01–0,25			1 103–380	1 028–510	875–420	294–63,9		
	»	0,25–1,0			380–240	510–418	421–317	63,9–48,9		
Zn ²⁺		0,002	23 323 ± ± 1 110	207 ± 23,5						
	Динамические	0,002–0,010							20,2 ± 0,8 ÷ ÷ 7,0 ± 0,2	
	Статические	0,01–0,25			1 300–390	932–456	785–409	180–81,1		
	»	0,25–1,0			390–210	456–308	409–219	81,1–30,6		
Ni ²⁺		0,002	14 450	178	645,6 ± 81,9					45,6 ± 2,2
	Динамические	0,010							12,0	

Окончание табл. 2.7

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Ni ²⁺	Статические	0,01–0,25			550–300	705–444	565–396	125–50,0		
	»	0,25–1,0			300–208	444–200	396–235	50,0–36,7		
Mn ²⁺		0,002	5 365 ± 254	152 ± 3,5						
	Динамические	0,006–0,010							6,9 ± 0,7 ÷ ÷ 3,7 ± 0,4	
	Статические	0,01–0,25			427–263	525–331	269–229	63,1–31,7		
	»	0,25–1,0			263–159	331–151	229–159	31,7–20,0		
Co ²⁺	Динамические	0,010								10,0
	Статические	0,01–0,25			794–372	832–437	759–446	126–63,1		
	»	0,25–1,0			372–200	437–224	446–316	63,1–27,5		
Cd ²⁺	Динамические	0,010								3,0
	Статические	0,01–0,25			661–331	692–417	602–398	100–52,5		
	»	0,25–1,0			331–191	417–204	398–263	52,5–25,1		
Fe ²⁺	Динамические	0,010								5,5
	Статические	0,01–0,25			479–282	562–363	346–275	75,9–39,8		
	»	0,25–1,0			282–166	363–166	275–191	39,8–20,9		

⁽¹⁾ В таблице приведены значения безразмерной величины $K_{\Gamma} = K_d \rho$, где ρ – объемная плотность породы. Исследования сорбции свободных ионов тяжелых металлов проводились из растворов NaNO₃, Ca(NO₃)₂ и Na₂SO₄ при pH 4. Концентрации каждого металла в исходном растворе составляли 10, 20 и 30 мг л⁻¹.

Таблица 2.8

Значения коэффициентов распределения⁽¹⁾ хлоридных и гидроксокомплексов тяжелых металлов типа MeL^+ для супесей и песка [32]

Комплекс, порода	Ионная сила	Тяжелые металлы						
		Pb	Cu	Zn	Ni	Mn	Co	Fe(II)
MeOH ⁺								
Супесь мелкопесчаная	0,01	3 019	1 640	161	546	209	159	1 380
Супесь грубопесчаная	0,01	1 891	650	70,1	250	87,1	63,1	398
Са-песок	0,01	428	246	47,9	79,4	60,2	52,5	159
MeCl ⁺								
Са-супесь	0,5–5,0	261–251	26,3–19,8	10,7–7,6	60,0–46,9	25,1–17,4		39,8–33,1
Супесь мелкозернистая	0,5–5,0	200–89,1	21,9–17,9	11,6–4,7	34,2–24,1	15,1–11,2		24,0–16,6
Са-песок	0,5–5,0	15,8–8,4	4,5–3,4	4,8–1,6	6,3–2,9	4,2–2,5		6,0–3,9

⁽¹⁾ См. сноски к табл. 2.7.

Установлена частичная линейная корреляция между логарифмом процентного содержания твердой фракции размером $< 0,01$ мм ($\ln W$) и логарифмом количества адсорбированного компонента в мкг $(100 \text{ г})^{-1}$ ($\ln G$) с коэффициентом корреляции Браве, который имел следующие значения для тяжелых металлов: Cu – 0,8209; Zn – 0,4429; Pb – 0,4678; Mn – 0,5427. Построены уравнения регрессии, связывающие $\ln G$ с $\ln W$. Эти уравнения получены для подземных вод с концентрацией металлов $\approx 0,003 \text{ М}$ и pH 6,8–7,5 и позволяют определить количество адсорбированного металла, если известно содержание твердой фракции $< 0,01$ мм [30]:

$$1,90 \ln G_{\text{Cu}} - \ln W = 5,39;$$

$$1,58 \ln G_{\text{Zn}} - \ln W = 5,72;$$

$$4,00 \ln G_{\text{Pb}} - \ln W = 26,40;$$

$$2,23 \ln G_{\text{Mn}} - \ln W = 10,54.$$

Процессы динамической сорбции и миграции катионов Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} в песке, лессе и суглинке с нейтральной и кислой реакциями изучал R. Gąszyk [107]. Различные физические и химические свойства этих почв вместе с химическими свойствами рассмотренных тяжелых металлов обусловили тот факт, что степень сорбции была самой высокой ($> 90\%$) для катионов Cu^{2+} и Pb^{2+} в суглинке с pH 5,9, а также для катионов Pb^{2+} в лессе с pH 6,8. Инфильтрация сорбированных катионов с водой показала, что самая высокая доля физической сорбции и сорбции основного обмена была для Cu^{2+} в лессе и суглинке (для обоих значений pH), Cd^{2+} в известкованном суглинке, Zn^{2+} в суглинке (с обоими значениями pH) и Pb^{2+} в лессе (с обоими значениями pH).

2.4. Свойства сорбента и сравнительная подвижность металлов

Сравнительная подвижность элементов в почвах и породах широко варьирует. Наиболее полезную информацию для прогноза эффективности сорбента в удерживании металлов дают текстура, площадь поверхности, содержание гидроксидов и карбонатов [177].

N.E. Korte и др. сопоставили подвижность нескольких металлов (As, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, V, Zn) при анаэробных условиях в различных осадочных породах, свойства которых представлены в табл. 2.9 [151]. Среди катионов металлов медь и свинец были наименее мобильными, а ртуть (II) – наиболее мобильной (рис. 2.1). Глинистые породы с более высокими значениями pH эффективно удерживали металлы, в отличие от песчаных разностей с низкими значениями pH. Анионные формы металлов хорошо поглощались глинистыми породами, содержащими оксиды железа и марганца, с низкими значениями pH (рис. 2.2). Хром (VI) был наиболее мобильным из изученных анионов металлов. Песчанистые породы слабо удерживали как катионы, так и анионы металлов.

Т а б л и ц а 2.9

Характеристики сорбентов при изучении сравнительной подвижности металлов [151]

Сор- бент	Текстурный класс	Преобладающие глинистые минералы ⁽¹⁾	pH	ЕКО ⁽²⁾ , мэкв (100 г) ⁻¹	УПП ⁽³⁾ , м ² г ⁻¹	Свобод- ные окси- ды Fe, %	Общий Mn, ppm	Песок, %	Ил, %	Глина, %
1	Супесь	Каолинит, хлорит	4,2	2	8,0	0,6	50	88	8	4
2	Илистый суглинок	Вермикулит, каолинит	4,5	19	61,5	4,0	360	10	60	31
3	Песок	Хлорит, каолинит	4,7	10	8,9	1,8	80	91	4	5
4	Глина	Каолинит	6,2	9	51,3	17	4 100	19	20	61
5	Глина	Каолинит, гиббсит	6,2	14	67,3	23	7 400	23	25	52
6	Илистая глина	Вермикулит	6,7	37	120,5	5,6	950	3	47	49
7	Глина	Монтмориллонит, слюда	7,0	33	122,1	3,7	280	35	19	46
8	Песчаный суглинок	Слюда	7,3	10	38,3	1,7	825	52	37	11
9	Суглинок	Слюда, монтмориллонит	7,8	12	127,5	2,5	770	32	28	40
10	Супесь	Монтмориллонит, слюда	7,8	6	19,8	1,8	275	71	14	15

⁽¹⁾ Перечислены в порядке важности.⁽²⁾ Емкость катионного обмена.⁽³⁾ Удельная площадь поверхности.

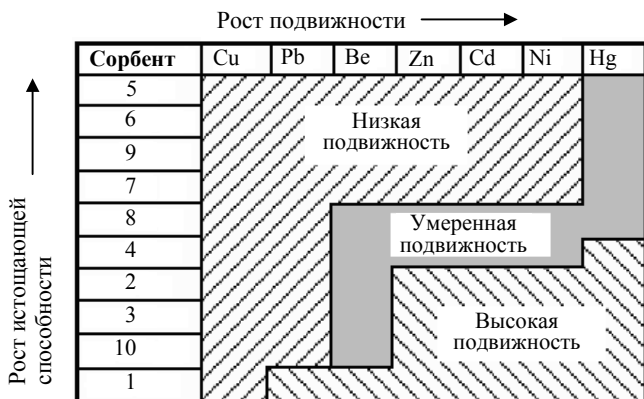


Рис. 2.1. Сравнительная подвижность катионов в породах [177]
(характеристика сорбентов дана в табл. 2.9)

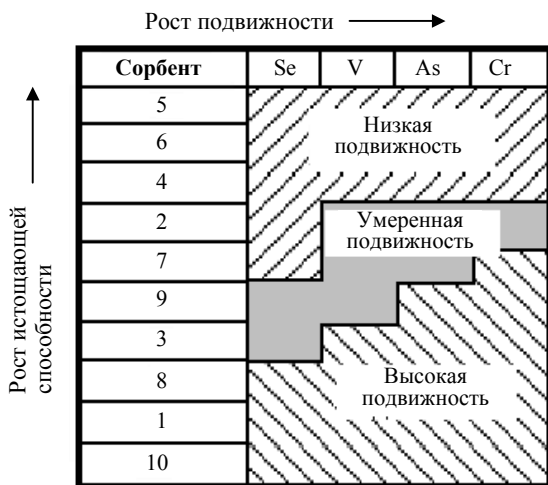


Рис. 2.2. Сравнительная подвижность анионов в породах [177]
(характеристика сорбентов дана в табл. 2.9)

В табл. 2.10 представлены объединенные результаты многочисленных исследований сорбционной способности различных почв, пород и их компонентов относительно металлов [30, 40, 177]. В целом имеет место значительно более высокое сродство поглощающих поверхностей к Pb и Cu по сравнению с Zn или Cd, однако конкретный порядок сорбционного сродства зависит от свойств металлов, типа поверхности и условий адсорбции.

Т а б л и ц а 2.10

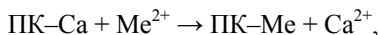
Сравнительная интенсивность поглощения металлов различными сорбентами [30, 40, 177]

Сорбент	Интенсивность сорбции	Источник
Гетит	$\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Cd}$	[98]
Оксид Fe	$\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$	[45]
Монтмориллонит	$\text{Cd} = \text{Zn} > \text{Ni}$	[201]
Монтмориллонит	$\text{H} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Hg}$	[30]
Монтмориллонит + осадок сточных вод	$\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd}$	[40]
Монтмориллонит, насыщенный $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$	$\text{Cd} \approx \text{Zn} > \text{Ni}$	[201]
Каолинит, насыщенный $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$	$\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Ni}$	[201]
Каолинит	$\text{Hg} > \text{Cu} > \text{Pb}; \text{Zn} > \text{Sr}; \text{Na} > \text{Cs}$	[30]
Каолинит + осадок сточных вод	$\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd}$	[40]
Гидролюда	$\text{H} > \text{Zn} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{K}$	[30]
Почвы с преобладанием Fe-оксида	$\text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cd}$	[232]
Минеральные почвы	$\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$	[83]
Органические почвы	$\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn}$	[83]
pH-отрегулированные почвы с различным содержанием $\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni}$	[122]
Монтмориллонит и каолинит	$\text{Cr(VI)} > \text{Se} > \text{As(III)} > \text{As(V)} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cr(III)}$	[114]

3. МЕХАНИЗМЫ ПОГЛОЩЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ПОЧВАМИ И ПОРОДАМИ

Исходя из существующих представлений о возможных физико-химических реакциях, связанных с адсорбцией тяжелых металлов на поверхности твердой фазы, можно выделить основные типы взаимодействия.

Классический или неспецифический ионный обмен происходит за счет обмена катионов (H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и др.) на поверхности твердой фазы с ионами тяжелых металлов из раствора и эквивалентному вытеснению в раствор обменных катионов по уравнению реакции, например:



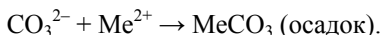
где ПК – поглощающий комплекс.

Специфический обмен или замещение – это взаимодействие ионов металла с поверхностно-активными группами химических соединений, которые входят в состав ПК и располагаются у поверхности. К поверхностно-активным группам относятся, например, $-COOH$, $=CO$, $=CONH$, $=NOH$, $=NH$, серо- и фосфорсодержащие соединения и другие группы из структуры органических соединений, присутствующих в почвах и породах, а также минеральные компоненты: $=AlOH$ (слоистые силикаты), $=FeOH$ (гетиты, гидрогетиты). Эти составляющие твердой фазы обладают слабокислотными и основными свойствами, имеют большее сродство к ионам водорода, чем к кальцию, и поэтому более прочно удерживаются поглощающей поверхностью и не вытесняются обменными катионами. Ионы тяжелых металлов могут вытеснять из структурных элементов твердой фазы такие ионы, как H^+ , K^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , и образовывать более прочные химические соединения. В некоторых случаях суммарное количество специфически сорбированных катионов достигает 60–80% от общего количества поглощенных металлов. Количество реакционных центров, осуществляющих с ионами тяжелых металлов специфическое, или необменное взаимодействие, не зависит от уровня их концентрации в исходном растворе, а определяется свойствами поглощающей поверхности [17].

Образование поверхностных комплексов или необменное поглощение происходит за счет образования комплексов с различными функцио-

нальными группами органических соединений и ОН-группами минералов. Для компенсации избытка заряда в системе такие реакции сопровождаются дополнительным поглощением из раствора соответствующего количества анионных компонентов.

Образование малорастворимых соединений происходит, например, по схеме

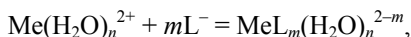
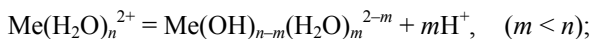
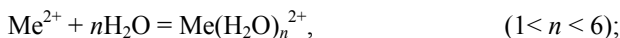


Необходимым условием протекания такой реакции является количество соответствующих катионов и анионов, достаточное для образования малорастворимого соединения.

3.1. Поведение металлов в системе «раствор – сорбент»

При адсорбции в условиях равновесия поведение катионов тяжелых металлов будут определять процессы гидратации, гидролиза и комплексообразования.

Гидратация проходит по уравнениям:

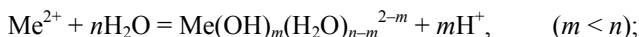


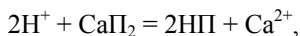
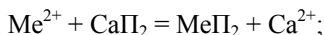
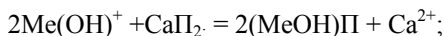
где Me^{2+} – катион двухвалентного металла, L^- – однозарядный анион.

Процесс гидратации связан с присоединением катионами нейтральных молекул воды как в растворе, так и в обменной фазе. В некоторых случаях в экспериментах наблюдается подкисление раствора. Кроме того, этот процесс может влиять на ионообменные равновесия в системе. В результате адсорбции гидратированных катионов образуются как вне-, так и внутрисферные поверхностные комплексные соединения, формированию которых способствует присутствие на поглощающей поверхности активных функциональных групп [25].

Изменение pH водной фазы в результате ионообменной адсорбции может объясняться **гидролизом катионов** и адсорбцией гидролизированных форм, вытеснением в раствор ранее адсорбированных катионов водорода.

Гидролиз катионов тяжелых металлов в растворе можно представить следующими уравнениями:





где П – однозарядная поверхностно-активная группа.

В результате происходит поглощение образовавшихся в растворе гидролизированных форм катионов с меньшим зарядом, чем исходный; подкисление равновесного раствора, степень которого определяется относительным сродством поверхностно-активной группы к свободным ионам металла (Me^{2+}), комплексным катионам $\text{Me}(\text{OH})^+$ и образующимся в процессе гидролиза протонам. Гидролиз катионов может также происходить в процессе обмена гидратированных ионов [25]:



Протоны, образующиеся в результате гидролиза, также могут вступать в ионный обмен и выводиться из реакционной сферы. В результате могло бы иметь место небольшое подкисление растворов, но в действительности этого не происходит. Подкисление ионообменных систем связано не только с гидролизом, но и с образованием гидроксиполимеров в межпакетных пространствах глинистых минералов. Это явление может увеличивать количество поглощенных тяжелых металлов по сравнению с емкостью катионного обмена [24, 25].

Как уже отмечалось, в структуру частиц твердой фазы включены активные функциональные группы различного химического состава. Их кислотно-основные свойства изменяются в широких пределах – от сильных кислот (сульфогруппы) до сильных оснований (амино- и сульфгидрильные группы). Кислотные и основные свойства этих групп зависят от их положения на поверхности частиц твердой фазы (плоскость, ребро, угол) и ближайшего окружения. Поверхностные функциональные группы, обладающие слабокислыми и основными свойствами (рН 5–8), в значительной степени насыщены ионами водорода, так как сродство ионов водорода к этим группам значительно выше, чем кальция и магния. Суммарная емкость этих функциональных групп относительно невелика и их влияние на ЕКО незначительно [25].

Как и гидролизированные, *комплексные формы* металлов взаимодействуют с поверхностным комплексом, но при этом не происходит подкисление раствора. Такие формы могут адсорбироваться ПК посредством не только противоположно заряженных обменных центров, но и одноименно заряженных. Это связано с особенностью образования внутрисферных комплексных соединений, особенно в присутствии групп $=\text{NH}$ и $=\text{NH}_2$.

Между металлом и функциональными группами поглощающей поверхности могут образоваться различные типы комплексов, что определяется степенью связи между ионом металла и поверхностью (рис. 3.1). Металлы в ионной ассоциации или во внешней сфере комплекса окружены гидратной оболочкой и не связаны непосредственно с поверхностью сорбента. Эти ионы накапливаются вблизи заряженной поверхности в соответствии с электростатическими силами (физическая адсорбция). Такие реакции быстры и обратимы только при слабой зависимости электронной конфигурации от поверхностной группы и адсорбируемого иона. Эти два взаимодействия металл–поверхность также называются обменными реакциями, поскольку введение в систему других катионов в достаточной концентрации вызывает замещение или обмен исходных катионов. Металлы, связанные с обменными участками, могут в зависимости от окружающей среды быть относительно мобильными. Способные к обмену металлы могут быть наиболее значительным резервом потенциально мобильных металлов [156, 223].

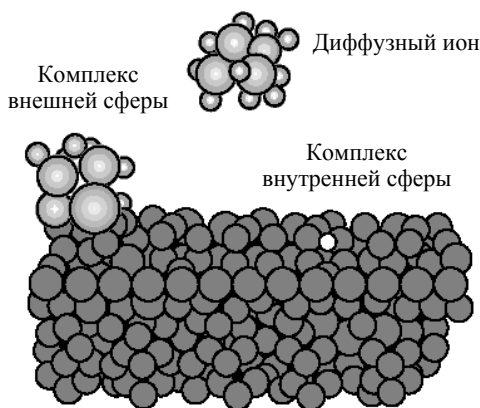


Рис. 3.1. Три механизма адсорбции катиона на кремнийкислородной поверхности (монтмориллонит) [177]

При образовании внутрисферного комплекса металл связан непосредственно с поверхностью твердой фазы без какого-либо вовлечения гидратной оболочки. Такое отличие от ионообменного состояния определяется ионным и / или ковалентным характером связи между металлом и поверхностью. В этом случае требуется намного больше энергии связи, чем в обменных реакциях, и связь зависит от электронной конфигурации как поверхностной группы, так и металла. Этот адсорбционный механизм часто называют **специфической адсорбцией**. Термин «специфическая» означает, что катионы имеют различную энергию адсорбции, и главные катионы –

Na, Ca, Mg – не могут эффективно конкурировать за специфические поверхностные участки. Катионы специфически адсорбированных металлов относительно мало подвижны, и на них не влияют высокие концентрации главных катионов из-за большого различия в энергиях адсорбции.

При малых концентрациях тяжелые металлы склонны адсорбироваться специфическими адсорбционными участками и не вытесняются главными катионами фонового электролита. С ростом концентрации металла специфические участки становятся насыщенными, и начинают заполняться катионообменные места [105, 128, 159, 190, 191]. Металлы, связанные с обменными местами, осуществляют ионный обмен с другими катионами и таким образом являются потенциально мобильными. Относительное сродство поверхности к свободному катиону металла увеличивается со способностью катиона образовывать сильные связи (внутрисферные комплексы) с поверхностью. Например, общий порядок предпочтения сорбции для одновалентных катионов на монтмориллоните: $Cs > Rb > K = NH_4 > Na > Li$; для щелочноземельных металлов – $Ba > Sr > Ca > Mg$. Указанная последовательность свидетельствует о большем притяжении к поверхности менее гидратированных катионов, которые могут лучше соответствовать поверхности глины.

3.2. Ионный обмен и осаждение

По своей способности входить в обменный комплекс минералов, которая количественно характеризуется величиной константы $Q_{\max}$ (максимума адсорбции) в уравнении Ленгмюра (1.1), тяжелые металлы располагаются в ряду: $Cu > Ni > Co > Mn > Cd$ [9]. В табл. 3.1 представлены константы уравнения Ленгмюра, характеризующие обменную адсорбцию катионов тяжелых металлов на Са-формах минералов.

Т а б л и ц а 3.1

Константы уравнения Ленгмюра для сорбции катионов тяжелых металлов на Са-формах минералов (числитель – K_L , мл мкэкв⁻¹, знаменатель – $Q_{\max}$, мкэкв г⁻¹) [9]

Минерал	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Mn^{2+}	Cd^{2+}
Каолинит	0,70 / 55	0,65 / 52	0,60 / 55	0,53 / 53	0,77 / 52
Монтмориллонит	0,65 / 10 000	0,60 / 980	0,50 / 980	0,45 / 990	0,42 / 970
Вермикулит	0,50 / 1 350	0,50 / 1 330	0,45 / 1 360	0,40 / 1 400	0,33 / 1 300
Гидрослюда	0,65 / 250	0,65 / 250	0,55 / 260	0,53 / 260	0,50 / 230
Палыгорскит	0,75 / 150	0,70 / 145	0,70 / 150	0,60 / 145	0,50 / 140

Уравнение изотермы ионного обмена выводится из закона действующих масс и для гетерогенной реакции имеет вид:

$$\frac{q_A^{1/Z_A}}{q_B^{1/Z_B}} = K_{A,B} \frac{c_A^{1/Z_A}}{c_B^{1/Z_B}},$$

где q_A и q_B – равновесные содержания ионов А и В в твердой фазе; c_A и c_B – их равновесные концентрации в жидкой фазе; Z_A и Z_B – соответственно валентности ионов А и В; $K_{A,B}$ – коэффициент обменной адсорбции [31].

Коэффициент распределения при ионном обмене можно представить в виде

$$K_d = K_{A,B} Z_A \left(\frac{q_B}{c_B}\right)^{Z_A/Z_B} = K_{A,B} Z_B \left(\frac{q_A}{c_A}\right)^{Z_B/Z_A}.$$

Ионообменные процессы реализуются при любых концентрациях тяжелых металлов в растворе, и способность почв и пород удерживать катионы тяжелых металлов определяется составом и свойствами функциональных групп поглощающего комплекса. Основные функциональные группы ПК представлены в табл. 3.2. Выделенные группы обеспечивают наибольшую обменную емкость [25].

Благодаря присутствию различных функциональных групп значительная часть ПК насыщена ионами водорода, количество которых увеличивается с возрастом необрабатываемых почв и, например, для лесных почв доходит до 70% полной обменной емкости в течение 500 лет [25]. Важной особенностью взаимодействия катионов тяжелых металлов с почвами является уменьшение pH равновесных растворов по мере увеличения доли сорбированных металлов в обменной форме. Степень и характер подкисления растворов зависят от вида адсорбируемого иона, его относительного содержания в обменной фазе, состава и свойств сорбента. Однако во всех случаях при насыщении ПК катионами тяжелых металлов снижение pH системы может достигать 3–3,5 единиц. Вовлечение в ионообменный процесс ионов водорода приводит к тому, что адсорбция металлов вызывает нарушение мощной природной буферной системы почв, направленной на противодействие изменению pH среды. В реакциях ионного обмена с участием катионов тяжелых металлов часто наблюдаются случаи, когда количество поглощенных катионов не соответствует значениям ЕКО, найденным по методу вытеснения адсорбированных катионов буферным раствором ацетата аммония, т. е. адсорбция происходит по нескольким механизмам [24, 25].

В табл. 3.3 представлены значения максимальной сорбции различных катионов черноземом, которая изменяется в порядке $\text{NH}_4^+ < \text{Cd}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$ и для тяжелых металлов существенно выше стандартного значения ЕКО для чернозема – 36,0 мг-экв (100 г)⁻¹ почвы.

Т а б л и ц а 3.2

Значения констант диссоциации pK , pH диссоциации и изоэлектрической точки поверхностных функциональных групп ПК [25]

Функциональные группы ПК ⁽¹⁾	Тип диссоциации	pK	pH диссоциации	pH изоэлектрической точки	Тип обменника
SO_3H	H^+	< 1	1–14	н.о. ⁽²⁾	Сильнокислый
SiOOH	H^+	4–5	4–14	1–3,7	Среднекислый
R_2POOH (по 1-й ступени)	H^+	4–5	4–14	н.о.	»
$-R-PO(OH)_2$ по 1-й ступени)	H^+	4–5	4–14	»	»
$-R-PO(OH)_2$ (по 2-й ступени)	H^+	5–9	5–14	»	Слабокислый
-COOH	H^+	5–9	5–14	»	»
=COH (фенолы)	H^+	5–9	5–14	»	»
=AlOH	OH^-	н.о.	н.о.	5,8–9,4	»
=FeOH	OH^-	»	»	4,2–8,5	»
R_3NOH	OH^-	< 1	10–14	н.о.	Сильноосновный
$RNH + H_2O$	OH^-	3–5	8–9	»	Среднеосновный
$R_2N + H_2O$	OH^-OH	3–5	8–9	»	»
$NH_2 + H_2O$	–	6–9	8–9	»	Слабоосновный

⁽¹⁾ Функциональные группы, обеспечивающие большую часть ЕКО сорбента, выделены жирным шрифтом.

⁽²⁾ Не определено.

Т а б л и ц а 3.3

Величина максимальной сорбции различных катионов
черноземом обыкновенным [25]

Катион	Максимальная сорбция, мг-экв $(100\text{ г})^{-1}$ почвы
NH_4^+	$36,2 \pm 6,3$
Cd^{2+}	$56,8 \pm 8,5$
Pb^{2+}	$71,4 \pm 5,4$

Изучение механизмов сорбции тяжелых металлов почвами и породами показало, что процессы ионного обмена и осаждения/растворения имеют наибольшее распространение и могут происходить даже в одном цикле в зависимости от концентрации металла [23–26]. Образование осажденных форм требует соблюдения определенных условий, в частности, необходимо, чтобы произведение активностей катионов и анионов, формирующих осадок, было равно или больше соответствующих термодинамических констант растворимости. Эти условия даже при загрязнении соблюдаются не всегда. Поэтому процессы связывания тяжелых металлов в труднорастворимые соли имеют ограниченное распространение в почвах и породах.

Процессы осаждения и ионного обмена рассмотрены J.C. Echeverría и др. при изучении индивидуальной и конкурентной сорбции Cd, Cu, Ni, Pb, Zn образцами трех различных почв Испании, физико-химические свойства которых приведены в табл. 3.4 [81]. Почвы представлены песчаным суглинком (СХ), илистым суглинком (РХ) и суглинком (ЛН) и содержали в качестве основных минералов иллит, монтмориллонит и хлорит.

Т а б л и ц а 3.4

Некоторые физические и химические свойства изученных почв [81]

Свойства почвы	СХ	РХ	ЛН
Текстурный класс	песчаный суглинок	илистый суглинок	суглинок
Размер частиц (г кг ⁻¹)			
> 50 мкм	499	27	360
20–50 мкм	131	111	102
2–20 мкм	160	468	307
< 2 мкм	210	394	231
Основные глинистые минералы ⁽¹⁾	М, Хл, Илл	Илл	Илл
Общий С, г кг ⁻¹	45	56	108
неорганический С, г кг ⁻¹	23	51	2
органический С ⁽²⁾ , г кг ⁻¹	22	5	106
Общий N, г кг ⁻¹	1,3	1,8	4,5
pH (насыщенной пасты)	7,9	8,1	5,0
Площадь поверхности (БЕТ), м ² г ⁻¹	30	25	8

⁽¹⁾ М – монтмориллонит, Хл – хлорит, Илл – иллит.

⁽²⁾ Получен как разность.

Изотермы индивидуальной сорбции металлов образцами трех почв для Cd, Cu, Ni, Pb и Zn различались как по форме, так и по удержанному количеству тяжелых металлов (рис. 3.2а). Однако большинство изотерм аппроксимировались кривыми типа L-2 в классификации Джайлса (см. рис. 1.1), т. е. заполнялся монослой Ленгмюра. По изотерме сорбции Zn для илистого суглинка РХ можно сделать вывод об участии второго монослоя (тип L-4), т. е. сорбция иона могла быть результатом другого механизма поглощения, появления новых участков или развития новой поверхности, где происходило удерживание металла [123].

Изотермы сорбции Pb песчаным суглинком СХ и илистым суглинком РХ представляли практически вертикальные линии, где, при исходной концентрации металла от 0 до 4,8 мМ, равновесные концентрации были в пределах обнаружения используемого аналитического метода. Согласно [52] изотермы, имеющие подобные формы для различных количеств добавленного металла, отражают механизм осаждения. Осаждение часто связывают со значениями pH от нейтральных до щелочных, относительно высокими концентрациями рассматриваемого тяжелого металла, низкой растворимостью соединения металла или слабой специфической сорбцией поверхностными участками [53].

Изотерма сорбции меди илистым суглинком РХ (рис. 3.2а) заслуживает отдельного рассмотрения, поскольку она имеет тип L-2 для равновесных концентраций до 0,23 мМ. При дальнейших добавлениях меди количество металла, адсорбированного почвой, резко возрастало. Форма этой изотермы отражает адсорбцию и поверхностное осаждение [228]. Для равновесных концентраций ниже 0,06 мМ механизмом удерживания была адсорбция. Для равновесных концентраций металла выше 0,06 мМ имели место гетерогенная нуклеация и поверхностное осаждение. Однако осаждение новой твердой фазы не происходит, пока раствор не пересыщен. Поверхности минералов катализируют нуклеацию кристаллов путем снижения энергетического барьера для формирования ядер, обеспечивая пространственно подобную, но химически инородную поверхность для нуклеации [169].

Конкуренция между ионами изменяла интенсивность сорбции всех перечисленных металлов (рис. 3.2б). Количество сорбированных металлов значительно снижалось. Начальная линейная часть изотерм была короче и изгиб острее по сравнению с сорбцией отдельных металлов. Сорбция Cd, Ni и Zn суглинком ЛН аппроксимировалась изотермами Ленгмюра типа L-max. Изотермы Pb и Cu для илистого суглинка РХ и изотермы Pb для песчаного суглинка СХ в конкурентном поглощении характеризовались формой типа L-2, не отражающей никакого поверхностного осаждения, как и при адсорбции отдельных металлов. При низких концентрациях поглощались все конкурирующие ионы, тогда как при более высоких концентрациях удерживались только Pb и Cu; при этом не было отмечено формирование новой твердой фазы.

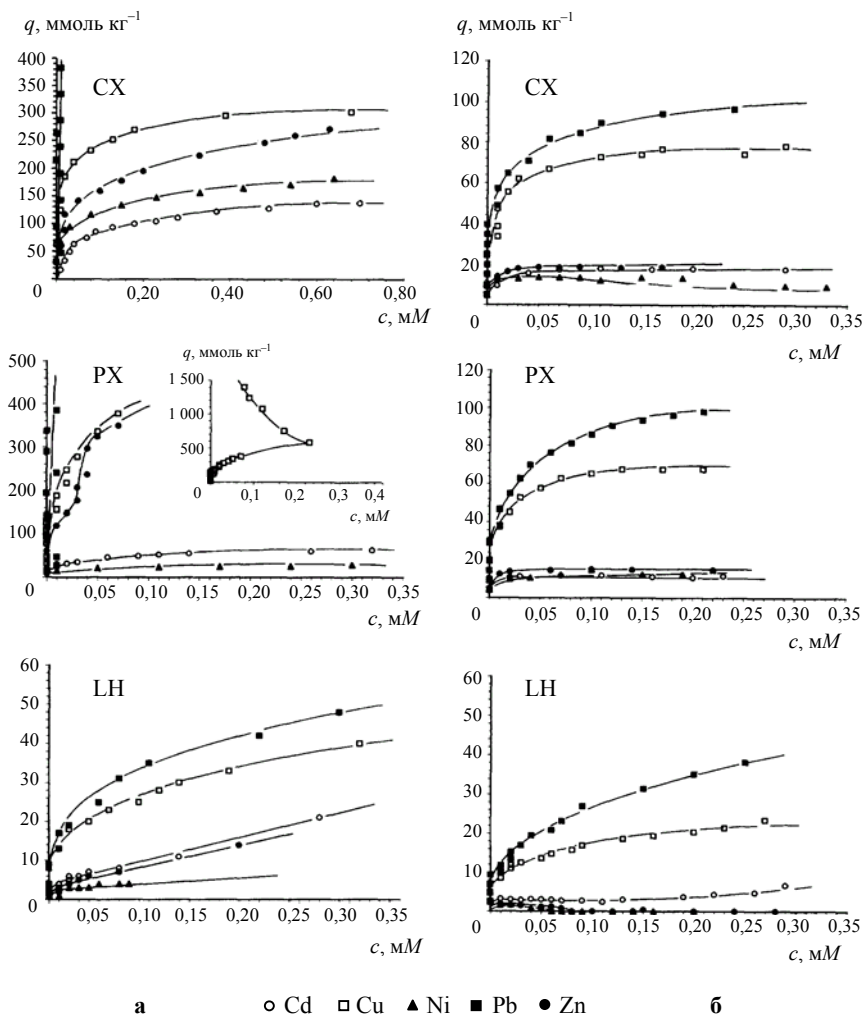


Рис. 3.2. Изотермы индивидуальной (а) и конкурентной (б) сорбции при 25°C для удерживания Cd, Cu, Ni, Pb и Zn образцами трех природных сорбентов [81]

3.3. Специфическая адсорбция

Механизм специфической адсорбции тяжелых металлов Cd, Ni, Zn и типы адсорбционных реакций на глинистых фракциях исследовали K.G. Tiller

и др. [232]. Характеристика изученных образцов сорбентов представлена в табл. 3.5. Идентифицированы три типа реакций:

1. Адсорбция поверхностями с преобладанием оксидов железа. Эти реакции, по-видимому, включали гидролиз иона металла, и результат соответствовал относительному средству металлов к оксидам по ряду: $Zn > Ni > Cd$.

2. Адсорбция поверхностью органического вещества, для которой гидролиз иона металла имел небольшое значение, и различие в средстве ионов металлов к поверхности было незначительным. При более низких значениях pH предпочтительнее была сорбция Cd и Ni по сравнению с Zn с обратным эффектом при более высоких значениях pH.

3. Реакции, связанные с матрицей 2 : 1 слоистых силикатов, для которых Zn был предпочтительнее, т. е. поглощение $Zn \gg Ni, Cd$. Отмечалось большее средство для каждого металла при низких значениях pH (< 5), чем при поглощении глинами с преобладанием оксидов железа. Для Ni и глинистых фракций чистого каолинита также найдено большее относительное средство по сравнению с другими глинами.

Общая адсорбция цинка и кадмия образцами глинистых фракций представлена в табл. 3.6 в форме коэффициента селективности (K_{Ca}^{Me}) и коэффициента распределения (K_d). Безразмерный коэффициент селективности характеризует предпочтительность металла по сравнению с Ca при катионном обмене на глинах:

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

где Me – это либо Cd, либо Zn, q_{Me} и q_{Ca} – содержание металлов в твердой фазе, c_{Me} и c_{Ca} – соответствующие концентрации в равновесном растворе. Коэффициенты распределения $K_d = q_{Me} / c_{Me}$ рассчитаны в тех же точках.

Т а б л и ц а 3.5

Некоторые характеристики выделенных глинистых фракций [232]

Сор- бент	Глубина, см	Минералогия ⁽¹⁾	ЕКО, мэкв (100 г) ⁻¹		Доля орга- нического C, %	УПП, м ² г ⁻¹	Оксиды Fe, %
			pH 5	pH 7			
РА	0–30	Хл > Илл, Кл, Кв	96	134	31,7	6	2,28
LA	0–30	Илл > Кл, Хл > Кв	52	65	5,0	17	3,80
P5.B	20–30	Кл >> ХВ, Илл, Сл, Гм/Гт	20	24	0,8	86	4,88
PВ	50–60	Хл > Кл > Кв	28	87	16,5	82	12,57

⁽¹⁾ Илл – иллит, Кл – каолинит, Кв – кварц, Хл – хлорит, ХВ – хлоритовый вермикулит, Сл – случайно стратифицированный материал, Гм – гематит, Гт – гетит.

Т а б л и ц а 3.6

Характеристики (K_{Ca}^{Me} и K_d) общей сорбции (ТА) цинка и кадмия
глинистыми фракциями и доля металла в специфически связанной
форме (SP/ТА) в зависимости от q_{Me} и pH [232]

Сорбент ⁽¹⁾	pH	K_{Ca}^{Me}		K_d (log ⁻¹)		SP/TA	
		q_{Me} (доля ЕКО)		q_{Me} (доля ЕКО)		q_{Me} (доля ЕКО)	
		0,002	0,02	0,002	0,02	0,002	0,02
Цинк							
РА	5	11	5,6	0,52	0,26	0,64	0,51
	6	39	18	2,2	1,0	0,81	0,68
	7	260	130	17	8,5	0,94	0,88
LA	5	11	3,7	0,29	0,094	0,76	0,38
	6	81	17	2,5	0,51	0,84	0,64
	7	1 600	510	52	16	0,94	0,97
P5.B	5	7,0	2,6	0,07	0,026	0,53	0,24
	6	≈ 7,5	14	≈ 0,8	0,15	0,72	0,55
	7	1 800	510	22	6,1	0,91	0,80
PB	5	16	6,2	0,23	0,085	0,68	0,37
	6	640	65	14	1,4	0,95	0,82
	7	5 600	1 200	240	49	1,0	0,96
Кадмий							
РА	5	21	12	1,0	0,59	0,68	0,61
	6	48	26	2,8	1,4	0,76	0,72
	7	150	80	9,9	5,2	0,86	0,80
LA	5	6,5	3,8	0,17	0,10	0,45	0,34
	6	22	10	0,68	0,31	0,60	0,48
	7	94	36	3,0	1,2	≈ 0,8	≈ 0,6
P5.B	5	≈ 2,5	≈ 2	≈ 0,02	0,02	≈ 0,2	≈ 0,15
	6	≈ 6	≈ 3	0,07	0,03	≈ 0,3	≈ 0,25
	7	75	33	0,90	0,39	0,46	0,42
PB	5	6,4	4,8	0,090	0,066	0,39	0,30
	6	32	16	0,72	0,34	0,55	0,45
	7	160	75	6,9	3,2	0,76	0,77

⁽¹⁾ Глинистые фракции суспендированы в 0,01 M Ca(NO₃)₂.

Как следует из результатов исследования специфической адсорбции Cd, Ni, Zn для тех же образцов глинистых фракций (табл. 3.7), цинк проявляет бóльшую склонность к этому виду поглощения, но в общем случае при изучении и решении проблем, связанных с миграцией элементов, ни один из рассмотренных процессов нельзя считать основным [232].

Т а б л и ц а 3.7

Сравнение специфической сорбции металлов глинистыми фракциями⁽¹⁾
на основе коэффициентов распределения (K_d); $c_{Me} = 10^{-6} M$ [232]

Сорбент	pH	$K_d (\log^{-1})$		
		Cd	Ni	Zn
PA	5	0,67	0,72	0,38
	6	1,67	1,69	1,37
	7	5,01	4,99	7,63
LA	5	0,10	0,17	0,31
	6	0,39	0,48	1,09
	7	1,33	1,89	11,70
P5.B	5	0,006	0,009	0,057
	6	0,03	0,067	0,32
	7	0,30	1,01	3,44
PB	5	0,042	0,053	0,17
	6	0,33	0,41	2,19
	7	3,04	3,70	18,56

⁽¹⁾ См. табл. 3.5.

В заключение можно отметить, что определены общие правила адсорбции металлов на основании свойства электроотрицательности и ионного потенциала [120]. Более прочную связь формируют металлы с бóльшим отношением заряда к радиусу иона – ионным потенциалом. Здесь проявляется следующий порядок убывания прочности связи в отношении ионов двухвалентных металлов: $Ni > Mg > Cu > Co > Zn > Cd > Sr > Pb$. С другой стороны, более электроотрицательные металлы могут формировать более сильные ковалентные связи с атомом кислорода на любой минеральной поверхности, и последовательность прочности связи на основании электроотрицательности для тех же металлов имеет вид: $Cu > Ni > Co > Pb > Cd > Zn > Mg > Sr$.

4. КОНКУРЕНТНАЯ АДСОРБЦИЯ

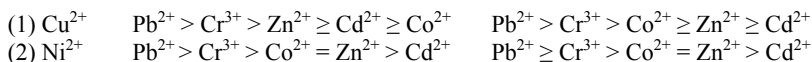
В природных условиях в системе «раствор – сорбент», как правило, присутствуют несколько металлов, и происходит одновременное взаимодействие их катионов с активными центрами поглощающей поверхности. Сорбционное сродство металлов к поверхности твердой фазы различно, и помимо этого происходит конкуренция среди ионов за адсорбционные места. Влияние одного элемента на удерживание другого будет проявляться тем сильнее, чем меньшее количество поглощающих реакционных центров доступно для взаимодействия. Известно, что участие в сорбционном процессе нескольких ионов металлов обычно вызывает увеличение их подвижности (снижение поглощения) и бионакопления [194]. N.T. Basta и M.A. Tabatabaі, изучавшие конкурентную сорбцию Cd, Cu, Ni, Pb и Zn как функцию pH, нашли, что конкуренция усиливалась с ростом исходной концентрации металлов, и поглощение металла соответствовало порядку $Pb > Cu > Ni > Cd \approx Zn$ [42].

4.1. Влияние конкуренции на сорбируемость металлов

На примере сорбции тяжелых металлов на двух типах кислых почв – песчаной и лессовой – получен порядок сорбции, который типичен для природных сорбентов с кислой реакцией [194]. Наблюдаемая последовательность не коррелировала ни с изменением ионных радиусов, ни с изменением электроотрицательности. Имелась, однако, аналогия между степенью адсорбции и значениями первых констант гидролиза катионов тяжелых металлов (за исключением Cr^{3+}). В экспериментах показано, что для обоих типов почвы влияние третьего элемента на сорбцию меди в присутствии никеля соответствовало последовательностям (1). Для никеля в аналогичных условиях были получены последовательности (2) [194]:

Песчаная почва:

Лессовая почва:



Сравнение экспериментов, выполненных в системах с отдельным металлом, Cu или Zn, и с одновременным присутствием Cu и Zn, показало, что ион Cu^{2+} ограничивал специфическую и неспецифическую сорбцию Zn^{2+} , и

присутствие Cu^{2+} при концентрации 15 мкг мл^{-1} полностью подавляло сорбцию Zn^{2+} [153]. Сорбция цинка снижалась из-за конкуренции не только с медью, но и с никелем. Однако добавление этих металлов влияло на адсорбцию Zn только тогда, когда концентрация металлов в растворе была выше, чем сорбционная емкость твердой фазы [84]. Совместное присутствие Cu и Cd снижало адсорбцию Zn только при $\text{pH} \approx 6,5$ [152]. На адсорбцию меди не влияло добавление цинка до концентрации 250 мкг мл^{-1} ; однако влияло кислотно-щелочное равновесие, и при $\text{pH} \approx 5\text{--}6$ сорбция меди снижалась [102]. В насыщенной кальцием почве сорбция Cu, Ni и Co соответствовала последовательности $\text{Cu} > \text{Ni} \approx \text{Co}$ [124].

В ряде исследований [17, 36, 37] установлено, что в глинистых фракциях некоторых почв (табл. 4.1) увеличение количества сильно связанной

Т а б л и ц а 4.1

Физико-химические и минералогические характеристики
экспериментальных глинистых фракций [36]

Характеристика	Gramada	Surnevo	Bulgary
Слой	0–35 см	30–40 см	7–17 см
Минералогия ⁽¹⁾ , %	См > Илл > Кл 74 19 6	См > Илл > В > Кл 35 25 24 12	В > Илл > Кл > др., Кв 31 15 13
$\text{pH}^{(2)}$	6,1	5,5	5,4
смоль(+)кг^{-1}			
$\text{ЕКО}^{(3)}$	67,9	26,7	11,9
$\text{ЕКО}_{\text{sa}}^{(3)}$	64,3	21,4	5,5
$\text{ЕКО}_{\text{wa}}^{(3)}$	3,6	5,3	6,4
Al	0	2,2	1,1
Ca	63,6	17,2	2,8
Mg	0,8	2	1,5
H _{wa}	3,6	5,3	6,4
Органический С	2,49	1,83	2,71
$\text{Fe}_{\text{cbd}}^{(4)}$, %	1,25	1,61	3,12
ВЕТ-площадь ⁽⁵⁾ , $\text{м}^2 \text{ г}^{-1}$	74,3	68,2	38,4

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

⁽²⁾ В суспензии почва / вода 1 : 2,5.

⁽³⁾ ЕКО – катионообменная способность, ЕКО_{sa} – сильнокислые катионообменные места, ЕКО_{wa} – слабокислые катионообменные места.

⁽⁴⁾ Цитрат-бикарбонат-дитионит-экстрагируемое Fe.

⁽⁵⁾ Удельная площадь внешней поверхности.

Cu (медь адсорбировалась преимущественно специфически) уменьшало число общих и специфических участков для адсорбции Zn и Cd ($Zn > Cd$). Авторы [36, 37] определили долю специфически сорбированных металлов при их совместном присутствии в этих почвах (табл. 4.2). Десорбция Zn, Cd и Ni происходила при использовании растворов меди в 0,01 М Ca^{2+} (рис. 4.1–4.3; $Cu_0 = 0$, $Cu_1 = 99$, $Cu_2 = 238$, $Cu_3 = 283$, $Cu_4 = 459$, $Cu_5 = 900$ мг $кг^{-1}$). Фактически весь первоначально адсорбированный Zn при поверхностном содержании Cu > 200 мг $кг^{-1}$ в глинах Surnevo и Bulgary и весь кадмий в Surnevo при всех уровнях содержания меди могли быть обменены на избыточный кальций [37].

Т а б л и ц а 4.2

Доля специфически адсорбированного металла (от общего добавленного металла) при некоторых значениях занятости ЕКО всеми добавленными металлами [37]

Металл	$Cu_1^{(1)}$, Zn, Cd, Ni		$Cu_5^{(1)}$, Zn, Cd, Ni		Cu_1 , Zn, Cd, Ni	Cu_5 , Zn, Cd, Ni
	Gramada	Surnevo	Gramada	Surnevo	Bulgary	Bulgary
	1,8% ЕКО	5,5% ЕКО	5,7% ЕКО	17% ЕКО	21% ЕКО	67% ЕКО
Cu	0,98	0,85	0,94	0,74	0,94	0,72
Zn	0,75	0,60	0,46	0	0,70	0
Cd	0,37	0	0,33	0	0,29	0

⁽¹⁾ Добавлено: $Cu_1 = 99$ мг $кг^{-1}$; $Cu_5 = 900$ мг $кг^{-1}$.

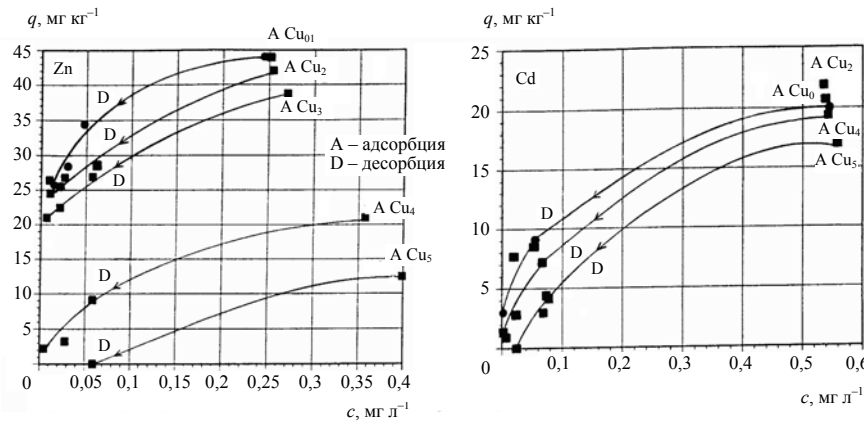


Рис. 4.1. Изотермы десорбции Zn и Cd из глины Surnevo (pH 5,41 ± 0,09) [37]

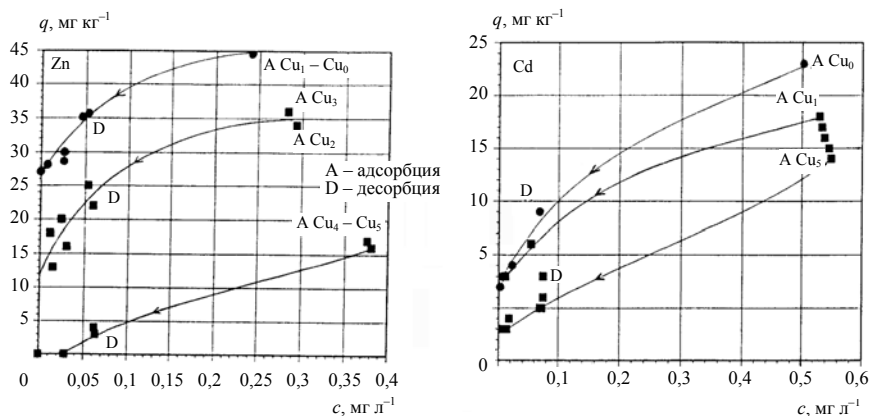


Рис. 4.2. Изотермы десорбции Zn и Cd из глины Bulgary (pH 5,29 ± 0,07) [37]

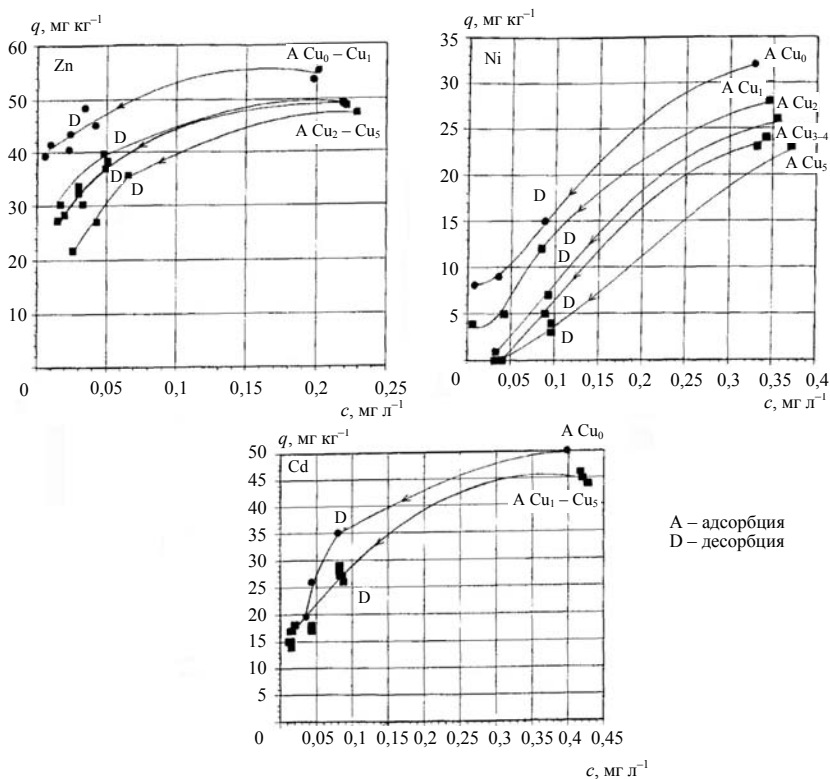


Рис. 4.3. Изотермы десорбции Zn, Ni и Cd из глины Gramada (pH 5,40 ± 0,09) [37]

В условиях антропогенного загрязнения при использовании сточных вод для орошения создаются условия для конкурентной сорбции металлов. Н. Veeresh и др. [235] провели лабораторные эксперименты с почвами, обработанными смесями осадка сточных вод (ОСВ) и угольной золы (УЗ) в разных пропорциях. Почвы представляли собой тонкий суглинок (каолинит), жирный суглинок (каолинит) и глину (глина, монтмориллонит). К твердым образцам добавляли раствор 5 мМ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, содержащий металлы Cd, Cu, Ni, Pb, Zn в концентрациях от 10 до 200 мкМ при одновременном присутствии. В большинстве случаев сорбция металлов соответствовала последовательности $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cd}$, хотя количества сорбированных элементов несколько варьировали в зависимости от концентрации металлов или типа сорбента. Наблюдаемые последовательности сорбции металлов сравнивали с последовательностями, прогнозированными на основе их свойств; при этом получено хорошее согласование с прогнозом на основе констант гидролиза металлов. Это означает, что преобладал механизм поглощения путем формирования и последующего осаждения продуктов гидролиза металлов на поверхности частиц твердой фазы. Во всех случаях более высокую способность к поглощению проявляли Pb и Cu, за ними следовали Zn, Ni или Cd. Увеличение содержания металлов усиливало их конкуренцию за обменные участки. Изотермы адсорбции показали, что сорбция металлов была линейно связана с их равновесной концентрацией в растворе (уравнение 1.7). Коэффициенты распределения (K_d), вычисленные для различных металлов по наклонам линии регрессии, в образцах монтмориллонита были выше. Все смеси обогащенных образцов дали значения K_d больше, чем соответствующие контрольные образцы (табл. 4.3).

Последовательность адсорбции металлов на основе значений K_d представляла следующий ряд $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cd}$, который находился в полном соответствии с изменением констант гидролиза $\text{Pb} (7,8) > \text{Cu} (8,0) > \text{Zn} (9,0) > \text{Ni} (9,9) > \text{Cd} (10,1)$ [235]. Обогащение почвы золой или осадком сточных вод не изменяло порядок, полученный для контрольного образца; поэтому в итоговую табл. 4.4 сведены результаты для контрольных образцов трех типов отложений.

Аналогичные результаты были получены и другими авторами [42, 81, 83].

4.2. Сравнение параметров сорбции отдельных металлов и конкурентной сорбции

Сравнение конкурентной и индивидуальной сорбции металлов J.C. Echeverría и др. провели на примере поглощения Cd, Cu, Pb, Ni, и Zn тремя образцами глинистых отложений: песчаный суглинок CX (основные глинистые минералы – монтмориллонит, хлорит, иллит; 2,2% органического вещества), илистый суглинок PX (иллит; 0,5% органического вещества); суглинок LH (иллит; 10,6% ОБ) (табл. 4.5).

Т а б л и ц а 4.3

Значения коэффициента распределения (K_d , л кг⁻¹) тяжелых металлов
в различных смесях почв с УЗ и ОСВ [235]

Почва	Состав смеси	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
Тонкий суглинок, каолинит	Контроль	1,9	10,9	2,4	64	6,3
	УЗ 100%	1,9	13,3	3,5	123	8,4
	ОСВ 50% + УЗ 50%	2,0	14,8	2,9	116	8,1
	ОСВ 100%	2,0	14,9	2,7	113	8,0
Жирный суглинок, каолинит	Контроль	23,5	108	13	175	52
	УЗ 100%	28,5	120	15	178	77
	ОСВ 50% + УЗ 50%	29,4	123	16	171	88
	ОСВ 100%	29,6	124	13	177	90
Глина, монтмориллонит	Контроль	162	275	165	389	171
	УЗ 100%	171	286	166	601	180
	ОСВ 50% + УЗ 50%	168	281	165	610	193
	ОСВ 100%	169	275	166	598	190

Т а б л и ц а 4.4

Последовательности конкурентной сорбции металлов для различных pH
при различных исходных концентрациях металлов [235]

Почва	Исходная концентрация металла, мкМ	pH ⁽¹⁾ равновесного раствора	Последовательность адсорбции
1	2	3	4
Тонкий суглинок, каолинит	10	4,5	Pb ≥ Cu > Zn > Ni > Cd
	25	4,4	Pb = Cu > Zn > Ni > Cd
	50	4,3	Pb ≥ Cu > Zn > Ni > Cd
	100	4,3	Pb > Cu > Zn > Ni > Cd
	150	4,1	Pb > Cu > Zn > Ni > Cd
	200	4,1	Pb > Cu > Zn > Ni > Cd
Жирный суглинок, каолинит	10	5,8	Pb = Cu = Zn = Ni > Cd
	25	5,6	Cu = Pb = Zn = Cd ≥ Ni
	50	5,4	Cu = Pb ≥ Zn ≥ Ni = Cd
	100	5,4	Pb ≥ Cu ≥ Zn > Cd ≥ Ni
	150	5,4	Pb ≥ Cu ≥ Zn > Cd > Ni
	200	5,2	Pb ≥ Cu > Zn > Cd > Ni

Окончание табл. 4.4

1	2	3	4
Глина, монтмориллонит	10	6,8	$Pb \approx Cu \approx Zn \approx Ni \approx Cd$
	25	6,7	$Pb \approx Cu \approx Zn \approx Ni \approx Cd$
	50	6,5	$Pb \approx Cu \approx Zn \approx Ni \approx Cd$
	100	6,4	$Pb \approx Cu \approx Zn \approx Ni \approx Cd$
	150	6,3	$Pb \approx Cu \approx Zn \approx Ni \approx Cd$
	200	6,3	$Pb \approx Cu \approx Zn \approx Ni \approx Cd$

⁽¹⁾ В суспензии почва / раствор 1 : 2,5.

Т а б л и ц а 4.5

Параметры различных уравнений изотерм индивидуальной сорбции металлов для почв CX, PX и LH при 25°C [81]

Почва	Линейное уравнение	Уравнение Ленгмюра		Уравнение Фрейндлиха	
	$K_d, \text{л кг}^{-1}$	$Q_{\text{max}}, \text{ммоль кг}^{-1}$	$K_{L_s}, \text{л ммоль}^{-1}$	$K_F, \text{л кг}^{-1}$	$1/n$
<i>Кадмий</i>					
CX	2 200	125	23	156	0,26
PX	2 200	40	216	96	0,28
LH	290	9	78	19	0,32
<i>Медь</i>					
CX	8 450	309	59	327	0,13
PX	2 260	325	164	867	0,33
LH	426	29	70	53	0,29
<i>Свинец</i>					
CX	Изотерма типа С (см. рис. 1.1)				
PX	»				
LH	1 370	28	164	74	0,34
<i>Никель</i>					
CX	1 960	188	25	204	0,23
PX	430	31	41	34	0,16
LH	171	4	175	7	0,21
<i>Цинк</i>					
CX	3 770	210	45	282	0,23
PX	7 200	164	317	574	0,35
LH	232	7	64	13	0,30

Значения $Q_{\max}$ и K_F были выше для песчаного суглинка СХ и илистого суглинка РХ. Этот факт можно объяснить более высокими значениями pH: почвы СХ и РХ имели pH 7,9 и 8,1 соответственно, тогда как почва ЛН – pH 5,0. Увеличение сорбции металлов с ростом pH установлено во многих экспериментах [41, 122, 183, 203] и приписывается пониженной конкуренции с H-ионами и изменению состояния гидролиза ионов в растворе. Почвы удерживали больше Pb и Cu, чем Zn, Cd и Ni. Аналогичные результаты получены в [42, 83].

Значения K_d при индивидуальной сорбции металлов изменялись в широких пределах (табл. 4.5): от 171 л кг⁻¹ для Ni (суглинок ЛН) до 8 450 л кг⁻¹ для Cu (песчаный суглинок СХ). В большей степени адсорбировалась медь, и последовательность адсорбции для всех металлов имела вид Cu > Zn > Ni > Cd > Pb.

При конкурентной сорбции (табл. 4.6) максимальное количество сорбированных металлов заметно снижалось; например, на песчаном суглинке СХ для Cu – примерно в 4 раза, Cd – в 6 раз, Ni – в 14 раз, Zn – в 11 раз.

Поведение свинца заметно отличалось от остальных металлов. При его индивидуальной сорбции песчаным (СХ) и илистым (РХ) суглинком изотермы были практически вертикальными. Согласно [52] такие изотермы отражают механизм осаждения. Просто суглинком (ЛН) свинец хорошо сорбировался. В условиях конкуренции его сорбция была аналогична меди с максимальными значениями K_d среди всех изученных металлов. Порядок сорбции имел вид Pb > Cu > Zn > Ni > Cd.

Степень влияния конкуренции можно охарактеризовать процентным отношением значения $Q_{\max}$ для металлов в условиях конкурентной и индивидуальной сорбции. Это отношение было больше для суглинка ЛН, чем для песчаного (СХ) и илистого (РХ) суглинка, и составляло от 7% для Zn в образце РХ до 77% для Pb в образце ЛН.

4.3. Статистический анализ конкуренции металлов

Для определения влияния индивидуальных катионов на удерживание других катионов применили *дробный факторный план* (один из статистических методов планирования эксперимента) для семи переменных с двумя уровнями и восемью экспериментами [81, 142]. В число переменных вошли исходные концентрации Cd, Cu, Ni, Pb и Zn. Два уровня – это исходная концентрация металла, соответствующая емкости монослоя отдельного металла (уровень 1), и нулевая исходная концентрация (уровень 2).

Влияние присутствия четырех исследованных металлов на удерживание пятого, определенное в экспериментах по дробному факторному плану, показано на рис. 4.4. Поскольку металлы присутствуют в разных исходных концентрациях, чтобы избежать искажений, результаты выразили в процентах от индивидуально удержанного металла (в так называемой точке В

Т а б л и ц а 4.6

Параметры изотерм конкурентной сорбции для почв CX, PX и LH
при 25°C [81]

Почва	Линейная изотерма	Изотерма Ленгмюра		Изотерма Фрейндлиха	
	K_d , л кг ⁻¹	$Q_{\max}$, ммоль кг ⁻¹	K_L , л ммоль ⁻¹	K_F , л кг ⁻¹	1/n
<i>Кадмий</i>					
CX	1 600	18	268	25	0,14
PX	2 300	11	(1)	15	0,08
LH	(2)	3	(3)	(3)	(3)
<i>Медь</i>					
CX	3 700	76	40	95	0,24
PX	4 200	69	15	110	0,22
LH	590	14	224	30	0,24
<i>Свинец</i>					
CX	6 600	74	380	144	0,22
PX	3 900	79	117	172	0,30
LH	650	29	52	62	0,37
<i>Никель</i>					
CX	3 000	13	888	15	0,05
PX	3 100	15	69	14	0,08
LH	(2)	1	(1)	(3)	(3)
<i>Цинк</i>					
CX	4 800	19	357	28	0,13
PX	3 100	14	3	18	0,07
LH	(2)	2	(1)	(3)	(3)

(1) Отрицательная величина.

(2) Равновесная концентрация не получена.

(3) Изотерма типа L-max.

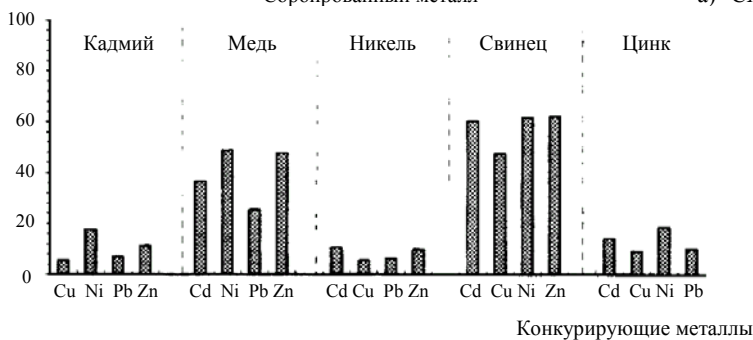
изотермы, фиксирующей переход к пологому участку; значение в точке В близко к $Q_{\max}$). Конкурирующие металлы показаны на оси абсцисс.

Результаты статистических расчетов по факторному плану (рис. 4.4) подтверждают выводы, сделанные предварительно на основе сравнения изотерм индивидуальной и конкурентной сорбции (см. рис. 3.2): присутствие

Сорбировано, %

Сорбированный металл

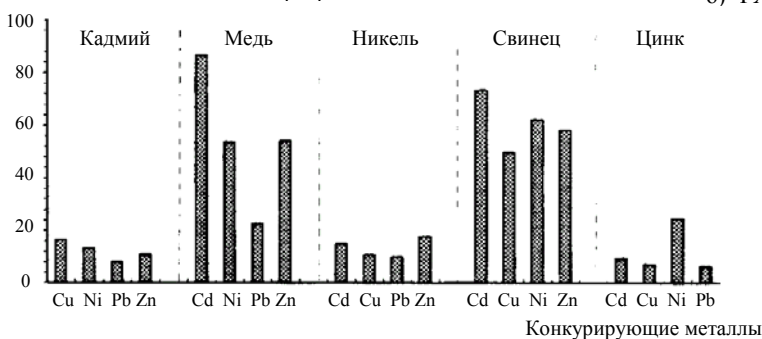
а) CX



Конкурирующие металлы

Сорбированный металл

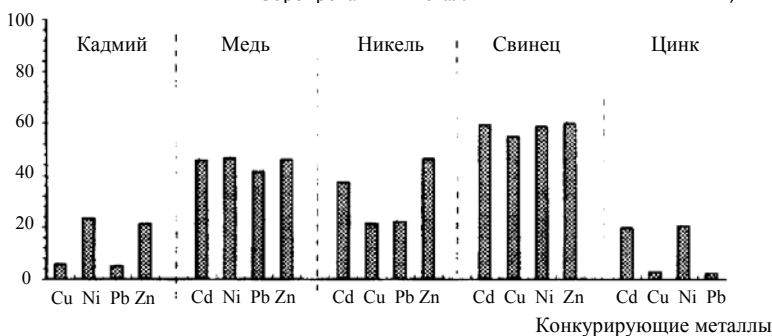
б) PX



Конкурирующие металлы

Сорбированный металл

в) LH



Конкурирующие металлы

Рис. 4.4. Доли Cd, Cu, Ni, Pb и Zn, сорбированных образцами глинистых отложений, в экспериментах по дробному факторному плану [81]:

ордината соответствует доле сорбированного металла (относительно точки В изотермы для индивидуального металла); абсциссы показывают конкурирующие металлы

других металлов снижало долю каждого сорбированного металла. Расчеты показали степень их взаимного влияния. Средние доли катионов, сорбированных изученными глинистыми отложениями, образовали последовательность Pb (59,0%) > Cu (46,3%) >> Ni (17,7%) > Cd (13,6%) > Zn (12,1%). Pb и Cu – металлы, которым меньше мешала конкурентная сорбция. Более высокое сродство всех трех сорбентов к Pb и Cu было, видимо, обусловлено существованием большего числа активных участков с высоким сродством к этим металлам, т. е. когда они присутствуют, другие катионы не занимают эти участки. Кроме того, Pb и Cu были устойчивы на поглощающей поверхности благодаря реакциям гидролиза, которые формировали необменные формы.

В известковых образцах (CX, PX) доля удержанного Pb варьировала от 73,4% для почвы PX с Cd (рис. 4.4б) до 47,5% для CX в присутствии Cu (рис. 4.4а). Согласно этим значениям, Cd был металлом с меньшим влиянием на удерживание Pb, а Cu – металлом с наибольшим влиянием. Удерживание Cu изменялось от 86,6 до 25%, обе доли относились к сорбенту PX с присутствием Cd или Pb соответственно (рис. 4.4б). Доли удерживания Cd, Ni и Zn с конкуренцией Cu и / или Pb были всегда меньше 25%, и, следовательно, на них сильнее всего влияла конкурентная сорбция.

Поведение металлов в суглинке LH (рис. 4.4в) показало некоторые отличия от тенденций, описанных выше для известковых почв. Доли удержанных Pb и Cu были менее чувствительны к присутствию других катионов, что предполагает более специфическое удерживание. С другой стороны, доля Ni, удержанного в LH, была больше доли, удержанной в известковых сорбентах (CX и PX), но Cd и Zn имели самые низкие доли из-за более сильной конкуренции Pb и Cu. Эти различия в поведении металлов между почвами можно приписать содержанию в них органического вещества: 10,6% органического углерода в суглинке LH, 2,2% в песчаном суглинке CX и 0,5% в илистом суглинке PX. Органическое вещество формирует на поверхности комплексы, более устойчивые для Pb и Cu, чем для Cd, Ni и Zn. Ni должен также сильно связываться с органическим веществом, поскольку доля его удерживания была заметно выше в LH, чем в CX и PX. Эти результаты означают, что Ni имеет более высокое сродство к органическим активным участкам, чем к неорганическим, тогда как Cd и Zn предпочитают неорганические участки [234]. Конкуренция между ионами влияла на сорбцию всех металлов, особенно Pb и Cu на известковых сорбентах, указывая на изменение механизмов удерживания. Наконец, дробные факторные планы подтвердили, что сорбция зависела от системы «сорбент – металл». Cu и Pb сорбировались в больших количествах с большей силой связывания по сравнению с Cd, Ni и Zn. В то же время, характеристики сорбента внесли вклад в специфичность удерживания, которая была выше в образцах с наибольшим содержанием органического вещества [81, 182].

5. РОЛЬ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В СОРБЦИИ МЕТАЛЛОВ

Металлы могут присутствовать в растворе и как свободные ионы (например, Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+}), и в виде различных растворимых комплексов, либо могут быть связаны с подвижным коллоидным материалом. Растворимые комплексы с неорганическими лигандами – это соединения с ионами SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} , NO_3^- и CO_3^{2-} . Значительная часть металлов входит в состав *комплексных органических* соединений, сохраняющихся в растворе в очень широком диапазоне окислительно-восстановительных условий.

Комплексование металлов растворенной формой лигандов может усиливать, ослаблять, либо не оказывать никакого влияния на адсорбцию металлов. Фактические тенденции зависят от типа и количества сформированных комплексов и от характера поверхности адсорбента. Часто устойчивые анионные комплексы (например, металл–лиганд) не сорбируются отрицательно заряженной поверхностью твердой фазы [96]. С другой стороны, некоторые анионы, например, хлорид, формируют устойчивые комплексы с Cd^{2+} даже в присутствии органических лигандов [39]. Иными словами, присутствие неорганических лигандов (включая гидроксил) может влиять на степень комплексования металлов органическим веществом. Однако, если общее содержание металла больше, чем комплексоующая способность данного органического лиганда, то не весь металл будет закомплексован. Катионы типа Ca^{2+} и Mg^{2+} , присутствующие в растворе, конкурируют с металлами за лиганды, так что природа и концентрация фонового электролита также влияют на комплексование металлов [134].

Растворенное органическое вещество (РОВ) природных вод представляет собой обширный набор химических соединений, из которых в настоящее время около 500 нормировано при использовании человеком или при воздействии на окружающую среду. Это прежде всего соединения природного происхождения: карбоновые и оксикарбоновые кислоты, фенолы и полифенолы, сахара и полисахара, сложные эфиры, липиды, аминокислоты, гумусовое вещество и другие, а также синтетические соединения: поверхностно-активные вещества, нефтепродукты, пестициды, фенолы, полиароматические углеводороды и другие, представленные как класс загрязняющих веществ.

5.1. Гумусовые вещества

Гумусовые вещества (ГВ) повсеместно распространены в природе и играют важную роль как в химических, так и в биохимических природных процессах.

5.1.1. Состав и структура гумусовых соединений

Особенностью состава РОВ в природных водах является доминирование высокомолекулярного гидрофильного ГВ. Оно составляет 85–90% от суммы растворенных органических веществ поверхностных вод [6]. В структуру ГВ входят карбоксильные, карбонильные, эфирные и спиртовые группы, кето- и аминогруппы в соединениях алифатического и ароматического ряда, которые легко вступают в реакции комплексообразования с ионами металлов. Типичными составляющими молекул ГВ являются фрагменты салициловой, цинаминовой и гидроксикумариновой кислот, которые образуют блоки органической материи. Специфические свойства ГВ – склонность к образованию высокомолекулярных ассоциатов, способных высаливаться из растворов уже при содержании ГВ около 1–1,5 г л⁻¹.

Гумусовое вещество представляет собой сложную многокомпонентную систему, состоящую из двух характерных ассоциаций – гумусовых кислот (ГК) и фульвокислот (ФК). По сравнению с ГК фульвокислоты более растворимы, и для них характерна более высокая степень окисленности, т. е. больший вклад в их структуру карбоксильных групп и фенольных гидроксидов. Молярная масса ассоциатов ФК в водных растворах колеблется от 300 до 60 000 г моль⁻¹ при средней молярной массе мономерных форм ≈ 300 г моль⁻¹. Для гумусовых кислот средняя молярная масса находится в интервале от 5 000 до 600 000 г моль⁻¹. Содержание ФК, как правило, на порядок превышает содержание ГК и колеблется в пределах от 1 до 100 мг л⁻¹. При концентрации ФК выше 5×10^{-3} М происходит их высаливание за счет необратимой ассоциации [6]. Растворимые фульвокислоты, образуя комплексные соединения с ионами металлов, могут находиться в растворе, тогда как труднорастворимые, соединяясь с металлами, выводят их из раствора в твердую фазу почв и пород.

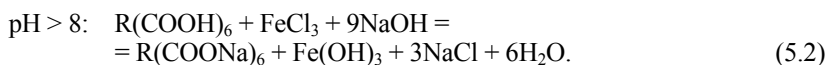
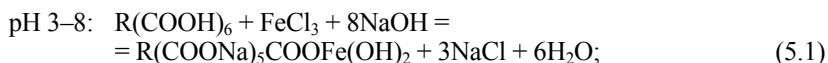
Гумусовые и фульвокислоты являются важными катионными сорбентами благодаря наличию в их структуре различных протон-реактивных функциональных групп. Обычно количество таких функциональных групп варьирует от ≈ 4 до ≈ 14 моль кг⁻¹ с тенденцией к более высоким значениям в ФК по сравнению с ГК [70]. Для всех металлов установлено, что при взаимодействии их легко гидролизующихся ионов с высокоассоциированными формами ФК происходит образование высокомолекулярных комплексных соединений анионного типа, растворимость которых на один – три порядка превышает растворимость гидроксидов металлов. Это приводит к резкому увеличению миграционной способности металлов [8].

Если взаимодействие с фульвокислотами увеличивает рассеивание тяжелых металлов в окружающей среде, то связывание с гумусовыми кислотами способствует концентрированию тяжелых металлов в почвах, породах, донных отложениях.

5.1.2. Взаимодействие металлов с растворенными формами гумусовых соединений

Взаимодействие между ионом металла и гумусовым веществом сопровождается образованием комплексов состава 1 : 1 и 1 : 2 [217]. В форме 1 : 1 ион металла (Me) либо удерживается по солевому типу ($\text{RCOO-Me}^{n+} \dots$) – ионный обмен, либо координируется локальными парами функциональных групп – комплексообразование. При отношении $\text{Me} : \text{ГВ} = 1 : 2$ ион металла полностью координирован функциональными группами – хелатный тип.

Гумусовое вещество, находящееся в растворенном состоянии, образует растворимые комплексные соединения с металлами при определенных значениях pH. Так, трехвалентное железо связывается с органическим веществом при pH 3–8, образуя различные растворимые комплексы. Преобладающая форма железа в области pH 3–8 – $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, которая формирует электровалентную связь с отрицательно заряженной карбонильной группой по уравнению 5.1. С ростом pH (> 8) состав комплекса изменяется по уравнению 5.2 [217].



Позднее М. Schnitzer и Е. Hansen сузили область существования растворимых форм природных комплексных соединений до pH 3–5 [219] и показали, что при ионной силе $I = 0,1$ растворимые фульвокислоты образуют комплексы в молярном соотношении 1:1 со следующими металлами: Cu, Ni, Co, Pb, Mn, Zn, Ca, Mg. При той же ионной силе, но при pH 1,7–2,35 ФК формировали комплексы с Fe^{+3} и Al^{+3} . С ростом pH и снижением ионной силы от 0,1 до нуля отношение ФК к металлу становится меньше 1, указывая на образование смешанных полиядерных комплексов. Степень полиядерности комплекса связана со способностью металла образовывать либо сильные, либо слабые комплексы с ФК. Константы устойчивости комплексных соединений, $K_{\text{уст}}$, возрастают с увеличением pH; при низком pH значение констант изменяется по ряду $\text{Fe}^{+3} > \text{Al}^{+3} > \text{Cu}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Co}^{+2} > \text{Pb}^{+2} > \text{Ca}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Mn}^{+2} > \text{Mg}^{+2}$. Увеличение ионной силы от 0 до 0,1 приводит к уменьшению константы устойчивости $K_{\text{уст}}$. Так, для Co^{+2} при pH 3 и $I = 0 \log K_{\text{уст}} = 4,3$; при $I = 0,1 \log K_{\text{уст}} = 2,2$.

M.R. Jekel [139] представил модель растворимой формы гумусовых соединений – фульвокислот, состоящую из фрагментов салициловой, бензойной кислот и алифатических карбоксильных групп, при этом на долю салицилатных кислотных остатков приходилось примерно 43% от общего количества функциональных групп. Взаимодействие ионов металлов с ФК сопровождается образованием ряда растворимых анионных, катионных и нейтральных комплексных соединений, а также труднорастворимых форм. С увеличением молекулярного веса ФК растворимость комплексных соединений снижается. Характер образующихся соединений зависит от природы иона металла, степени дисперсности ФК в растворе, концентрации, значения pH раствора и др. Растворимые катионные комплексные соединения с ФК образуют ионы кальция (II), магния (II), стронция (II) и другие, не гидролизующиеся при околонеutralном значении pH поверхностных вод.

Анионные комплексы образуются при взаимодействии с ФК легко гидролизующихся ионов металлов. Особенностью такого взаимодействия является то, что растворимые комплексы формируются лишь в реакциях с ассоциированными формами ФК. Например, в экспериментах [5] основная часть железа (III), примерно 70%, связывалась фракцией с молярной массой выше 1000–5000 г моль⁻¹; при этом более 75% составляли анионные формы. Предполагаемый состав комплекса – Fe(OH)₂ФК(H₂O)₂, предельное значение растворимости – $1,8 \cdot 10^{-4}$ М. В системе «медь (II) – фульвокислота» в зависимости от pH, состояния меди и отношения концентраций Cu : ФК в растворе может образовываться ряд гидроксофульватных и фульватных комплексов анионного типа [19].

Нейтральные комплексные соединения с фульвокислотами, как растворимые, так и труднорастворимые, в зависимости от pH, образуют ионы редкоземельных элементов. Растворимость и устойчивость этих соединений для ФК определенного молекулярного состава увеличивается по ряду от церия до иттербия. В свою очередь для каждого элемента способность к осадкообразованию растёт с увеличением средней молекулярной массы ФК.

Устойчивость комплексов с органическим веществом зависит от природы катиона металла, степени его окисления, заряда и радиуса иона, т. е. ионного потенциала (ИП), и pH. Обычно устойчивость комплексов металлов с органическими лигандами снижается при уменьшении значений pH, указывая на важность конкуренции протонов и отражая роль RCOO⁻, азотсодержащих, RSH и ROH функциональных групп в комплексовании металлов. Последовательности устойчивости органических комплексов металлов показывают, что Cu²⁺ комплексуется сильнее, чем, например, Cd²⁺ [26]. Как уже отмечалось, в поверхностных слоях почвы часть металлов адсорбируется функциональными группами органического вещества почвы, и поскольку ион Cu²⁺ сильно комплексует фульво- и гумусовыми кислотами, а Cd²⁺ слабее связывается с почвенным органическим веществом, Cd²⁺ может легко удаляться с участков на поверхности почв конкуренцией с ионом Ca²⁺ (Cu²⁺ замещается намного хуже). Кроме того, в поч-

вах с низким значением рН увеличивается доля функциональных групп, связанных с протоном или ионом Al^{3+} ; тем самым возрастает конкуренция с их стороны, и адсорбция металлов (как Cu^{2+} , так и Cd^{2+}) уменьшается.

Ионный потенциал характеризует плотность заряда иона и его кислотно-основные свойства. С повышением ИП возрастает устойчивость фульватных комплексов (табл. 5.1) и увеличивается содержание фульватных и гидроксофульватных форм, что в свою очередь влияет на сосуществование различных форм элементов (табл. 5.2) [29].

Т а б л и ц а 5.1

Зависимость значений условных констант устойчивости комплексов $MeФК$ ($\log \beta^{(1)}$) от величины ИП [29]

Ион	ИП	$\log \beta$		Ион	ИП	$\log \beta$	
		pH 3	pH 5			pH 3	pH 5
Pb^{2+}	1,59	2,6	4,1	Cu^{2+}	2,50	3,3	4,0
Hg^{2+}	1,79	4,9	—	Co^{2+}	2,56	2,9	4,2
Ca^{2+}	1,92	2,0	2,9	Ni^{2+}	2,70	3,1	4,2
Cd^{2+}	2,02	2,0	3,0	Mg^{2+}	2,70	3,1	4,2
Mn^{2+}	2,20	2,1	3,7	Fe^{3+}	4,48	—	7,0
Zn^{2+}	2,41	2,2	3,7	Al^{3+}	5,26	6,4	—

⁽¹⁾ β – произведение констант устойчивости $K_{уст}$ при многоступенчатом комплексообразовании.

Т а б л и ц а 5.2

Зависимость содержания различных форм элементов от ИП [29]

Ионный потенциал	Доля в валовом содержании катиона, %				
	Me^{n+}	$Me(OH)_m^{n-m}$	$MeHCO_3^{n-1}$	$MeSO_4^{n-2}$	$MeФК$ или $Me(OH)_mФК$
1,5–2,0	89,3	0,0	0,0	8,2	2,5
2,0–2,5	46,7	20,0	14,2	2,6	16,5
2,5–3,0 ⁽¹⁾	20,0	7,2	0,1	8,8	63,4
3,0–3,5	5,5	9,1	0,0	7,5	77,7
3,5–4,0	0,0	0,7	0,0	0,0	99,0
4,0–5,0	0,0	21,0	0,0	0,0	79,0
> 5,0	0,0	21,5	0,0	0,0	78,5

⁽¹⁾ Кроме магния.

Элементы, значения ИП которых находятся в пределах 1–3, частично связаны в комплексы с гидрокарбонат- и сульфат-ионами. Эти лиганды практически не влияют на соотношение форм нахождения элементов с более высокими значениями ИП, в основном, из-за своей неспособности конкурировать с ионами гидроксидов.

Поведение тяжелых металлов в гетерогенной системе зависит от их состояния в жидкой фазе. Д.Л. Пинский и Б.Н. Золотарева [26] оценили состояние тяжелых металлов в растворах, содержащих ФК, при эквивалентной концентрации ФК и металлов для различных pH (рис. 5.1). Состояние элементов в растворе зависит от кислотности, и при pH 3 содержание свободных ионов кадмия и цинка составляло почти 100%. С ростом pH их концентрация снижалась и при pH 5 составляла менее 50%. Содержание фульватного комплекса кадмия CdФК^+ в растворе при $\text{pH} > 5$ резко увеличивалось и при pH 8 достигало 70%. Сумма концентраций Cd^{2+} и CdФК^+ в растворе в процентном отношении была приблизительно постоянной и близка к 100% во всем диапазоне pH. ФК хорошо растворимы в щелочной среде, и повышение pH растворов способствует увеличению степени диссоциации функциональных групп ФК [7]. Взаимодействие кадмия с другими комплексообразующими компонентами раствора при изменении pH незначительно.

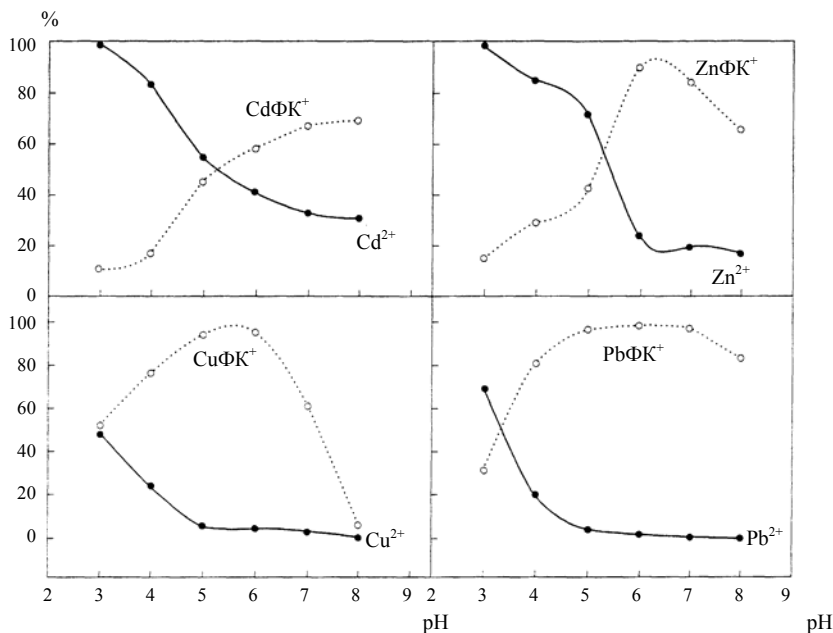


Рис. 5.1. Относительное содержание свободных и связанных с фульвокислотой катионов кадмия, меди, свинца и цинка при различных pH [26]

Максимальная концентрация ZnФК^+ наблюдалась при pH 6,5 и достигала 95%, но при pH 8 концентрация фульватного комплекса снижалась до 65%, так как цинк при $\text{pH} > 7$ образует значительное количество других устойчивых комплексов: ZnOH^+ и ZnCO_3^0 . Суммарная концентрация Zn^{2+} и ZnФК^+ в нейтральной и слабощелочной области pH была меньше 100%.

Формы нахождения свинца и меди в растворах, содержащих ФК, несколько иные. Максимальное содержание комплекса PbФК^+ , составлявшее 100%, приходилось на интервал pH от 4,5 до 7; при pH 3 содержание комплекса уменьшалось до 70%. Почти 100% содержание CuФК^+ наблюдалось при pH около 5,5, а при pH 3 – менее 50%. Сумма концентраций Cu^{2+} и CuФК^+ при значениях $\text{pH} > 6$ была значительно ниже 100%, а при pH 8 основная масса меди была связана с ионами OH^- и CO_3^{2-} .

Таким образом, при изменении pH раствора распределение ионов тяжелых металлов по формам изменяется, что будет отражаться на их миграции и адсорбции твердой фазой. Устойчивость комплексных соединений с фульвокислотами увеличивается с ростом pH.

С повышением pH содержание РОВ в почвенном растворе увеличивается. Получено уравнение регрессии, связывающее количество РОВ с общим количеством органического вещества (ОВ) в почве и pH (суспензия в растворе CaCl_2):

$$\text{РОВ} = -30,83 \text{ pH} + 2,54 \text{ pH}^2 + 14,89 \text{ ОВ} + 68,20; \quad R^2 = 0,965^{***}, n = 54,$$

где РОВ измеряется в мг С л⁻¹, ОВ почвы – в г С кг⁻¹ [211].

Для изучения влияния комплексования металлов на адсорбцию Cd и Cu Na-монтмориллонитом W.P. Inskeep и J. Baham [134] использовали водорастворимые экстракты природного органического вещества (ГВ), полученные из слоя хвойной лесной подстилки. С учетом неорганического комплексования количество Cd, закомплексованного органическими лигандами, было намного ниже, чем Cu. Получены уравнения множественной регрессии, где $\text{pMe}_{\text{ад}}$ (отрицательный логарифм концентрации адсорбированного металла, M) рассматривался как функция pH и $\text{pMe}_{\text{ОР}}$ (отрицательный логарифм общей концентрации растворенного металла, M).

Адсорбция от 50 до 0,1 мкМ общего кадмия Na-монтмориллонитом в диапазоне pH 4–8,5 в отсутствие и в присутствии ОВ (1,8 мМ общего С) выражается уравнениями регрессии:

$$\begin{aligned} \text{в отсутствие ОВ: } \text{pCd}_{\text{ад}} &= 0,850 - 0,0792 \text{ pH} + 0,893 \text{ pCd}_{\text{ОР}}, & R^2 &= 0,99; \\ \text{в присутствии ОВ: } \text{pCd}_{\text{ад}} &= 0,129 + 0,0253 \text{ pH} + 0,94 \text{ pCd}_{\text{ОР}}, & R^2 &= 0,99. \end{aligned}$$

Для меди адсорбция от 50 до 0,5 мкМ Na-монтмориллонитом в тех же условиях характеризуется уравнениями:

в отсутствие ОВ: $pCu_{ад} = 1,32 - 0,156 pH + 0,817 pCu_{ОР}, \quad R^2 = 0,98;$

в присутствии ОВ: $pCu_{ад} = 2,76 - 0,455 pH +$
 $+ 0,499 pCu_{ОР} + 0,0953 pH \cdot pCu_{ОР}, \quad R^2 = 0,95.$

В присутствии ОВ адсорбция Cd и особенно Cu уменьшалась с ростом pH, в отличие от адсорбции в отсутствие органического вещества. Эти результаты согласуются с порядком измеренных констант устойчивости для органических комплексов Cu и Cd и показывают, что комплексование меди органическими лигандами – важный процесс, контролирующий адсорбцию Cu и ее растворенные формы.

5.1.3. Адсорбция гумусовых соединений в почве. Образование минералорганических комплексов

Минеральные коллоиды, особенно глинистые, адсорбируют большие количества органической материи, образуя устойчивые комплексы малой растворимости, и во многих случаях труднорастворимая фракция может составлять более 50% от общего количества органического вещества. Образование минералорганических соединений в значительной степени изменяет поверхностные свойства минеральных компонентов твердой фазы и влияет на ее поглощающую способность, буферность и кислотность [196].

Гумусовые вещества плохо растворимы в воде; максимальная концентрация растворенного ГВ в природных водах составляет менее 25 мкг л⁻¹ [231].

Гумусовые кислоты легко сорбируются высокодисперсными минеральными частицами, и тяжелые металлы оказываются включенными в их пленки и сгустки, которые образуют микроагрегаты и адсорбируются почвенной поверхностью, формируя минералорганические соединения [12]. 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 на ребрах кристаллов глины. Механизм катионного мостика аналогичен формированию положительно заряженного органо-металлического комплекса, который затем притягивается к отрицательно заряженной поверхности глины, или наоборот отрицательно заряженный полимер притягивается к коллоиду глины, несущему положительный заряд от адсорбции катионов [55].

J. Baham и G. Sposito [40] отмечали влияние ионного потенциала обменных катионов на адсорбцию фульво- и гумусовых кислот поверхностями глинистых минералов. Адсорбция фульвокислоты монтмориллонитом из водного раствора при околонеutralном pH аппроксимируется линейной изотермой (постоянное распределение) с увеличением адсорбции в следующем порядке: $Ba^{2+} < Ca^{2+} < Zn^{2+} < La^{3+} < Al^{3+} < Cu^{2+} < Fe^{3+}$. Этот ряд устойчивости, в общем, согласуется с предыдущими изучениями.

Считается, что сорбция органических веществ происходит, главным образом, на боковых поверхностях кристаллов каолинита и монтмориллонита, а также на участках, образованных дефектами кристаллов глинистых минералов [1, 13–15]. Показано, что наиболее прочные минералорганические пленки хемосорбционной природы на поверхности аморфных и окристаллизованных алюмосиликатов приурочены к участкам, несущим положительный заряд [118]. Образующиеся пленки формируют кластерную структуру поверхности высокодисперсных частиц и существенным образом изменяют их гидрофильно-гидрофобные и адсорбционные свойства: емкость монослоя, удельную поверхность, фильность, способность удерживать металлы. Экспериментально установлено [218], что при pH 2,5 около 50% фульвокислоты адсорбируется в межплоскостном пространстве монтмориллонита, тогда как оставшиеся 50% адсорбируются на внешней его поверхности. Не было найдено никакого доказательства межслойной адсорбции гумусовых веществ при нейтральном pH. При pH 7 такой комплекс находится полностью на внешней поверхности глинистого минерала. По-видимому, происходит образование связи между алюминием, кремнием и органическими соединениями, при этом фульвокислота представляет собой радикал, в котором донорами являются фенольные и аминогруппы, а акцепторами – хиноновые группы [40].

Степень адсорбции гумусового вещества различными минеральными фазами в сравнимых экспериментальных условиях показана в табл. 5.3. Прослеживается явная тенденция увеличения адсорбции от кварца к каолиниту. Адсорбция органического вещества возрастала, когда значение pH снижалось.

Для описания адсорбции природного гумусового вещества минеральными фазами F.H. Frimmel и L. Huber [101] использовали модель [140] на

Т а б л и ц а 5.3

Количество растворенного и адсорбированного природного органического вещества в водных суспензиях некоторых минеральных фаз⁽¹⁾ [101]

Твердая фаза	РОУ	Адсорбировано	
	мг л ⁻¹	мг г ⁻¹	мг м ⁻²
Кварц	19,4	0,00	0,00
Натриевый полевой шпат	17,3	0,06	0,08
Гидроксиды железа / марганца	8,5	0,61	0,01
Кальцит	3,7	0,72	0,57
Каолинит	3,8	0,74	0,86

⁽¹⁾ Исходная концентрация РОУ 20 мг л⁻¹; отношение твердая фаза / раствор 20 г л⁻¹.

основе уравнения Фрейндлиха в форме 1.5. Авторы рассматривали ГВ озерной воды, предположив, что оно состоит из четырех гипотетических компонентов с различным сродством к поверхности, которое характеризуется различными значениями K_F , но одинаковым значением $1/n$. Полученные параметры адсорбции гипотетических компонентов ГВ каолинитом приведены в табл. 5.4.

Фульвокислоты и тяжелые металлы могут адсорбироваться поверхностями твердой фазы как индивидуально, так и в сочетании [26]. Табл. 5.5 представляет характер поглощения тяжелых металлов природными сорбентами в присутствии ФК.

По числу случаев преимущественного поглощения ФК или ее комплексов с катионами тяжелых металлов сорбенты образуют ряд: бентонит < чернозем < лессовидный суглинок < моренный суглинок << каолинит. Адсорбция органических анионов происходит на положительно заряженных участках поверхности глинистых минералов почв и пород, представленных в основном алюмокислородными слоями. Увеличение адсорбции ФК от бентонита к каолиниту обусловлено тем обстоятельством, что моренный суглинок, чернозем и каолинит характеризуются более кислой реакцией среды (большим положительным зарядом поверхности). Адсорбция фульвокислот возрастает с уменьшением pH системы. Для адсорбционной способности ФК относительно различных катионов тяжелых металлов характерна последовательность $Cd \geq Zn \geq Cu > Pb$.

В тех случаях, когда количества *адсорбированных* тяжелых металлов и ФК эквивалентны, возможна адсорбция металл-фульватных ассоциатов. Основная масса кадмия ассоциируется с ФК (почти на 100%), и лишь небольшая часть – с другими лигандами. В то же время количество металл-фульватных комплексов, образующихся в растворе (при pH 3 проводимого

Т а б л и ц а 5.4

Исходные концентрации и параметры Фрейндлиха для гипотетических компонентов природного органического вещества, адсорбированных на каолините [101]

Фракция ОВ	K_F (мг г ⁻¹) (мг л ⁻¹) ^{-1/n}	1/n	Исходная концентрация РОУ	
			мг л ⁻¹	%
Не адсорбируемая	0,0		3,3	17,5
1	0,5	0,16	2,0	10,5
2	1,0	0,16	5,6	30,2
3	2,0	0,16	7,8	41,8
Сумма			18,7	100
Средняя погрешность, %			1,15	–

Характер поглощения⁽¹⁾ тяжелых металлов и фульвокислот из растворов
природными сорбентами [26]

Элемент	Исходный pH	Сорбенты				
		бентонит	каолинит	лессовидный суглинок	моренный суглинок	чернозем
Pb	3	Me	Me + ФК	Me	Me	Me
	4	Me	Me	Me	Me	Me
	5	Me	Me	Me	Me	Me
Cu	3	Me	ФК	Me	ФК	Me
	4	Me	Me + ФК	Me	Me + ФК	Me
	5	Me	Me	Me	Me	Me
Zn	3	Me	ФК	Me	ФК	Me + ФК
	4	Me	Me + ФК	Me	Me+ФК	Me
	5	Me	Me + ФК	Me	Me	Me
Cd	3	Me + ФК	ФК	Me + ФК	Me + ФК	Me + ФК
	4	Me	Me + ФК	Me + ФК	Me	Me
	5	Me	Me + ФК	Me + ФК	Me	Me

⁽¹⁾ Me – преимущественное поглощение катионов металла, ФК – преимущественное поглощение фульвокислоты, Me + ФК – одновременное поглощение катионов металла и ФК в соотношении 1 : 1.

эксперимента), незначительно. Что касается катионов других тяжелых металлов – Pb, Zn, Cu, – то может также происходить адсорбция ассоциированных форм, но в их состав помимо фульватных комплексов могут входить и другие комплексующие компоненты [26].

Влияние ФК на поглощение тяжелых металлов почвами и породами носит неоднозначный характер, так как в этом случае протекает несколько процессов: образование комплексных соединений металлов с компонентами растворов, в том числе и с ФК; конкуренция за обменные центры со стороны протонов и сорбирующихся ФК, в результате чего изменяются обменные свойства поверхности; адсорбция комплексных соединений и свободных ионов тяжелых металлов. Установлено, что присутствие ФК уменьшает адсорбцию кадмия исследуемыми природными адсорбентами из небуферных растворов с различными значениями pH. Наиболее сильно это влияние проявляется при адсорбции тяжелых металлов из более кислых растворов. Связь коэффициента распределения и некоторых физических и химических свойств поглотителей оценивали по величине коэффициентов

корреляции (табл. 5.6), которые заметно увеличиваются с ростом pH растворов. Сопоставляя средние значения коэффициентов корреляции со свойствами исследуемых адсорбентов, можно выстроить ряд предпочтительной адсорбции $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$, который соответствует ряду прочности адсорбционных связей металлов с этими поглотителями: $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$.

Т а б л и ц а 5.6

Коэффициенты корреляции между коэффициентами распределения (K_d) металлов и некоторыми физическими и химическими свойствами сорбентов⁽¹⁾ [26]

pH	Элемент	pH равновесного раствора	УПП	ЕКО	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$
			$\text{м}^2 \text{ г}^{-1}$	$\text{мг-экв (100 г)}^{-1}$	
3	Zn	0,319	0,680	0,747	0,693
5	Zn	0,660	0,769	0,748	0,700
4	Cu	0,777	0,777	0,879	0,861
5	Cu	0,881	0,881	0,999	0,908
5	Cd	0,989	0,634	0,737	0,733

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

Выявлены эмпирические соотношения, описывающие связь адсорбированных и десорбированных количеств металлов:

$$\text{Cu}_{\text{десорб}} = 6,51 + 0,539 \text{ Cu}_{\text{ад}}, \quad R = 0,786;$$

$$\text{Zn}_{\text{десорб}} = 10,51 + 0,538 \text{ Zn}_{\text{ад}}, \quad R = 0,879;$$

$$\text{Cd}_{\text{десорб}} = 10,31 + 0,541 \text{ Cd}_{\text{ад}}, \quad R = 0,829.$$

Для свинца зависимости носили более сложный характер [26].

5.1.4. Коллоидная фаза гумусового вещества

Коллоидные вещества, такие как силикаты, карбонаты, фосфаты, оксиды, а также органическое вещество, вносят значительный вклад в удерживание металлов. В этих условиях сорбция следовых количеств металлов (микрограммы в литре) сопровождается процессом стабилизации, который вызывает снижение растворимости и экстрагируемости со временем [229].

Гумусовые и фульвокислоты способны формировать коллоидную фазу и представляют собой органический сорбент, который связывает тяжелые

металлы, ослабляя их подвижность в окружающей среде. Снижение поглощения и выделение металлов может произойти благодаря микробиальной активности и деградации органического вещества [70, 179, 233].

Взаимодействие водорастворимой фракции гумусовых кислот с ионами тяжелых металлов в водной среде приводит к образованию седиментационно неустойчивых *коллоидных металлогуминовых комплексов* (МГКК), выпадающих, как правило, в осадок. МГКК представляют собой влагонасыщенные гели (влажность $W = 70\text{--}90$ мас. %) со слабокислыми или нейтральными значениями pH [18]. С повышением кислотности среды прочность комплекса снижается, и растет подвижность металла вплоть до переноса его с влагой в сопредельные среды. Ионы никеля и кобальта образуют менее устойчивые комплексы МГКК по сравнению с ионами меди и хрома и легче разрушаются в водных средах. При достижении равновесия процесс перехода тяжелых металлов из МГКК в раствор заканчивается.

Степень вытеснения тяжелых металлов из их комплексов с гумусовыми кислотами показана на рис. 5.2 [18]. Наиболее устойчивыми оказались комплексы цинка, что было установлено и ранее по константам устойчивости комплексов ZnГК, которые были даже выше, чем для CuГК [189]. По степени вытеснения в кислой водной среде тяжелые металлы можно расположить в ряд: $\text{Zn} < \text{Cr} = \text{Cu} < \text{Ni} = \text{Co}$ [18].

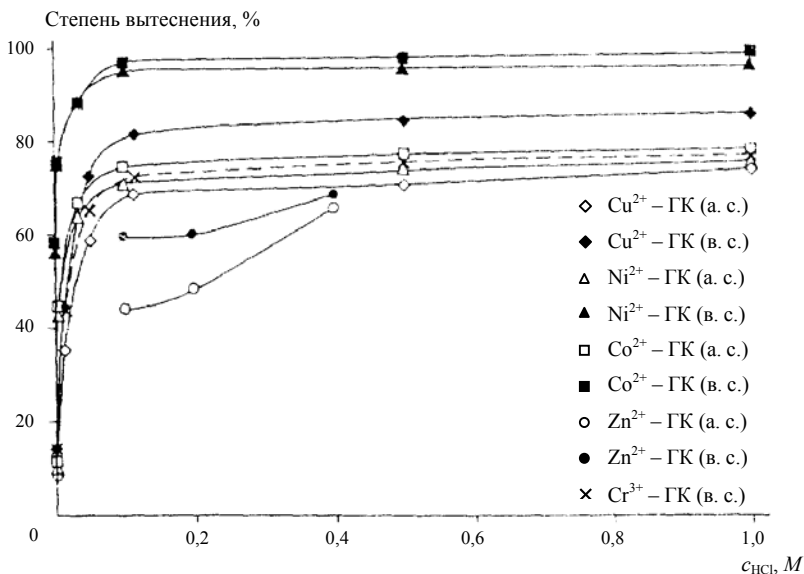


Рис. 5.2. Степень вытеснения тяжелых металлов из комплексов МГКК водными растворами HCl [18];

а. с. — абсолютно сухой, в. с. — воздушно-сухой материал

В соединениях ГК с металлами преобладает электростатическая связь (солевой тип), и большая часть ионов (80%), адсорбированных на гумусовом веществе, может замещаться конкурирующими ионами NH_4^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . В кислых растворах ионы водорода будут еще более эффективно вытеснять ионы металлов [224].

Водная фракция гумусовых веществ в коллоидном или взвешенном состоянии представляет собой только небольшую часть от общего содержания ГВ, тогда как количество органического вещества, находящегося в твердой фазе, значительно превосходит растворенное. Взвешенная и коллоидная часть труднорастворимых гумусовых веществ обладает высокой адсорбционной емкостью по отношению к ионам металлов. Так 1 г ГВ сорбирует до 9 мг кадмия (II), 18 мг меди (II), 120 мг свинца (II), 16 мг золота (III), 29 мг цезия (III), 17,5 мг стронция (II), 31 мг церия (III), 19 мг иттрия (III), 28 мг иттербия (III) при pH 5–6. В более кислых растворах при pH 3 то же количество ГВ адсорбирует до 340 мг ртути (II), а при pH 2 – до 16 мг рутения (IV) [4]. Адсорбционная способность ГВ при определенных pH может превышать таковую для глинистых минералов [224].

Коллоидные частицы гумусовых соединений вносят значительный вклад в распределение ионов металлов [157, 162, 171]. T.U. Aualitiia и W.F. Pickering [38] изучали сорбцию Cd, Pb и Cu (при концентрациях 10–100 мкг л⁻¹) взвешенными частицами гумусовых кислот (содержание твердой фазы 0,01–0,2% вес/объем) из растворов ацетата натрия. Na-форма гумусовых кислот удерживала больше металлов, чем Ca-форма, и в обоих случаях поглощение увеличивалось с ростом pH. Адсорбция на гумусовых кислотах происходила как по изотерме Ленгмюра, так и по изотерме Фрейндлиха. Параметры уравнений представлены в табл. 5.7.

Количество удерживаемого металла снижалось в последовательности $\text{Cu} \gg \text{Pb} > \text{Cd}$. В этих условиях Pb и Cu образовали небольшое количество подвижных форм, тогда как подвижный Cd составлял до 12% от общего кадмия, сорбированного ГК. Избыток ацетат-, тартрат- или цитрат-иона приводил к увеличению содержания растворимых форм металлов и снижению их поглощения. Салициловая кислота оказывала противоположное влияние на поглощение Pb и Cd. Добавление высоких концентраций неорганических ионов (0,2 M) приводило к изменению ионной силы. Некоторые анионы реагировали с ионами металлов, формируя слаборастворимые комплексы (например, Pb^{2+} с F^- , I^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , H_2PO_4^-). Количество ионов металлов, удерживаемых твердой фазой ГВ, снижалось по ряду галогенов F^- , Cl^- , Br^- , I^- (рис. 5.3). Это исследование показало, что взвешенная форма гумусовых и фульвокислот эффективно поглощает тяжелые металлы, даже когда первоначальная концентрация ионов металлов составляет микрограммы в литре. Большая часть поглощения из таких слабых растворов приходится на специфическую сорбцию (т. е. металл связывается очень прочно), но часть Cd(II) остается относительно подвижной и в свою очередь может адсорбироваться по другим механизмам [38].

Т а б л и ц а 5.7

Параметры изотерм специфической адсорбции Cd^{2+} и Pb^{2+}
на гумусовых и фульвокислотах⁽¹⁾ [38]

Адсорбент	pH	Адсорбционная способность, Q_{max} , ммоль кг^{-1}		Коэффициент Ленгмюра, K_L , 10^6 л моль^{-1}		Показатель степени Фрейндлиха, $1/n$	
		Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb
ГК (Ca^{2+})	5,30	0,3	0,5	2,8	7	0,28	0,76
	6,35	1,4	4,0	2	2	0,59	2,1
	8,15	1,8	—	5	—	1,45	—
ГК (Na^+)	5,30	0,4	1,0	9	5	0,32	1,1
	6,35	1,5	5,0	3	2	1,9	2,1
	8,15	2,0	—	10	—	1,5	—
ФК	6,35	0,4	2,0	3	1,5	0,5	1,5
	8,15	0,7	—	5	7,0	1,0	—

⁽¹⁾ В 1 М раствора CH_3COONa .

В профилях сельскохозяйственных почв, загрязненных тяжелыми металлами, миграция *водорастворимых* форм кадмия и свинца значительно снижалась благодаря адсорбции этих металлов органическим веществом почвы и накоплению их в верхнем слое почвы, наиболее богатом ОВ [126, 160]. Этот вывод согласуется с результатами работы [147], где показано, что около половины кадмия удерживалось в твердой органической фазе.

5.1.5. Твердая фаза гумусового вещества

Одним из источников гумусового вещества является торф, и исследования по адсорбции металлов торфом показали, что каждый килограмм этого материала способен адсорбировать до 1 500 мг металлов из раствора, содержащего Co, Cu, Mn, Ni, Zn [97]. Порядок адсорбции: $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Mn}$. Присутствие ионов водорода, щелочных и щелочноземельных металлов ограничивает адсорбцию двухвалентных металлов, например, Zn почти до нуля, но сорбция Cu(II) и Pb(II) происходит в значительной степени даже в сильно соленых растворах. Среди изученных металлов наибольшее сродство к органическому веществу проявляла медь, ее адсорбция составила 54,43% от общего количества металлов, адсорбированных ГК, тогда как для Zn это 20,84%; Ni – 13,8%; Co – 7,61%; Mn – 4,32%. В присутствии равных концентраций этих металлов преимущественно адсорбировалась медь, занимая около 50% общей адсорбционной емкости торфа.

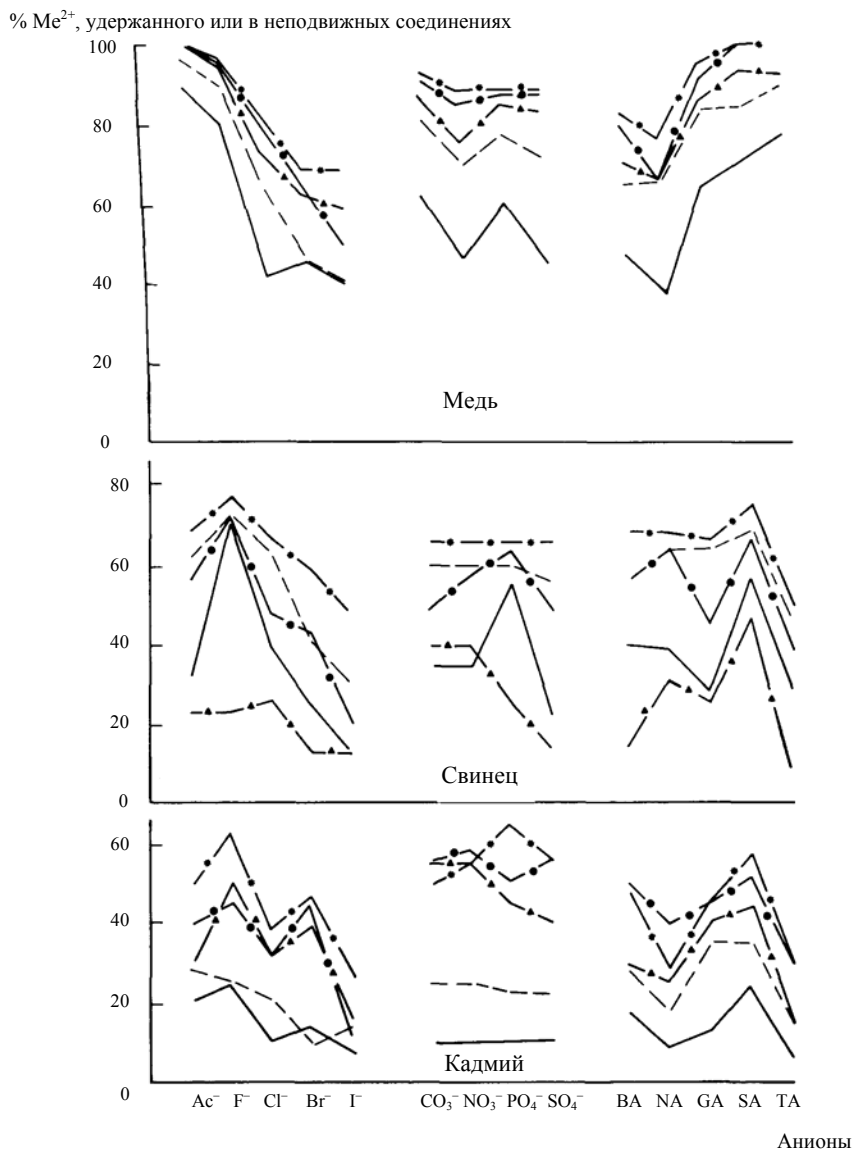


Рис. 5.3. Влияние добавления 0,2 М различных солей Na^+ или органических кислот к 1 М CH_3COONa (рН 5,3) исходного щелочного раствора на удержание металла [38];

кислоты: BA – бензойная; NA – никотиновая; GA – глутаровая; SA – салициловая; TA – винная

В гумусовом горизонте богатых ОВ почв – черноземе – содержание металлов, связанных с органическим веществом, составляло от 25% (цинк) до 30% (медь) общего количества каждого металла в этом горизонте [11]. Показано, что обменная емкость гумусовых кислот по отношению к ионам меди (Cu^{2+}) и никеля (Ni^{2+}) при $\text{pH} \leq 4$ находится в прямой зависимости от содержания карбоксильных групп ГК при отсутствии образования гидроксидов металлов [18]. Максимальной сорбционной емкостью в комплексе ГК с водородом, НГК, обладают карбоксильные группы алифатических фрагментов (константа диссоциации $\text{pK}_a \approx 2,56$), менее активны карбоксильные группы ароматических структур ($\text{pK}_a \approx 5,6$) и гидроксилы фенолов ($\text{pK}_a \approx 8,4$). Намного меньшую активность проявляют спиртовые алифатические гидроксилы ($\text{pK}_a \approx 13$). Минимальная способность к комплексообразованию с ионами тяжелых металлов характерна для ФГ, которые относятся к гидроксилам фенолов с донорными заместителями в бензольном кольце ($\text{pK}_a \approx 10$). Ионы меди взаимодействуют как с сильнокислыми, так и со слабокислыми ФГ, т. е. медь образует органоминеральные соединения как с карбоксильными, так и с гидроксильными группами. У ионов никеля более четко выражена селективность по отношению к ГК: никель, в основном, взаимодействует с ФГ с низкими значениями pK_a , и лишь незначительное количество – с ФГ с высоким pK_a . Ионы кобальта (Co^{2+}) способны взаимодействовать лишь с карбоксильными группами ГК с низкими pK_a . В то же время авторы [18] показали, что комплексы «металл – гумусовая кислота» содержат достаточное количество вакантных центров сорбции с $\text{pK}_a > 9$. По наличию свободных обменных центров комплексные соединения металлов представляют последовательность: НГК > СоГК > NiГК > CrГК $\geq$ CuГК. Такая же последовательность соответствует термической прочности указанных комплексов [18].

5.2. Другие органические соединения в системе «вода – природный сорбент»

5.2.1. Природное растворенное органическое вещество

Природное РОВ, как уже упоминалось, состоит не только из гумусовых соединений, и его влияние на состояние тяжелых металлов в растворе, в том числе и на адсорбцию, различно – в зависимости от концентрации РОВ, устойчивости образующегося комплекса, состояния раствора и наличия конкурирующих ионов металлов [79].

Так, большинство природных органических веществ, кроме гуминовых и фульвокислот, не влияет, например, на миграцию кадмия в естественных условиях [3]. При изучении сорбции и десорбции кадмия на образцах нескольких почв показано, что их способность удерживать кадмий зависит от pH почвы и ее удельной поверхности, но не было найдено кор-

реляции между общим содержанием природного органического вещества и сорбцией кадмия. Сорбция кадмия хорошо коррелировала с pH почвы ($R^2 = 0,72$), и введение второго параметра – ОВ – только немного улучшило эту корреляцию ($R^2 = 0,79$) [3, 69]. Присутствующие в растворе карбоновые кислоты ведут себя по-разному в зависимости от pH среды, и, например, лимонная кислота образует растворимые, а щавелевая кислота – труднорастворимые комплексы с кадмием.

Среди аминокислот, встречающихся в почве, глицин не оказывал влияния на соединения *ртути* и их подвижность, тогда как аланин давал со ртутью труднорастворимые комплексы в сильно кислой среде, а серо-содержащий цистеин образовывал труднорастворимые комплексы ртути во всем диапазоне pH от 1 до 13. Сахариды вели себя по-разному: глюкоза образовывала слаборастворимые комплексы ртути в кислой среде, полисахариды давали труднорастворимые комплексы в сильно кислой среде при pH 2–3, но не влияли на растворимость в слабо кислой среде [3].

При образовании растворимых форм свинца особую роль играли сахараиды, полисахариды и уксусная кислота, которые и определяли миграцию *свинца* в почве. Гуминовые и фульвокислоты, лимонная и щавелевая, аминокислоты (аланин, глицин, цистеин) заметно не влияли на растворимость Pb(II), и в то же время при низких значениях pH (3–5) в растворенном состоянии с природным ОВ находилось 30–50% свинца, при околонеutralном pH (5–6,5) – до 80–99%. Растворимость свинца линейно уменьшалась с ростом pH от 3 до 6,5 и не зависела в этом диапазоне значений pH от содержания ОВ в почве. В диапазоне pH 6,5–8 рост pH способствовал формированию органических комплексов свинца и их растворению [211].

Обычные органические удобрения не влияли на вытеснение и подвижность *Mn*, *Cu*, *Zn* и *Cd* в российских подзолисто-дерновых почвах [3]. Выше в табл. 4.3 приведены значения коэффициентов распределения Cd, Cu, Ni, Pb и Zn в необработанных и обработанных золой и жидкими отходами почвах Индии (изотермы адсорбции линейны) [235]. Заметное увеличение коэффициента распределения наблюдалось только для свинца и цинка.

При обработке почв жидким навозом (Швеция) происходило очень медленное увеличение содержания металлов в почвах (проценты в год): Cd $\approx$ 0,2, Hg $\approx$ 0,1, Pb $\approx$ 0,4. Только в случае использования фекальных стоков содержание металлов возрастало от 2,5 до 12 раз [3].

5.2.2. Синтетические органические вещества

В жидкой фазе помимо природного ОВ могут находиться различные синтетические органические соединения, являющиеся сильными комплексообразующими компонентами, и их концентрации могут намного превышать содержание природного органического вещества. На примере поверхностно-активных веществ (ПАВ) и этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) изучено поведение металлов в почвах, загрязненных синтетиче-

скими ОВ [3]. Анионные и неионные ПАВ способствовали десорбции Cd, Pb, Zn, а катионные ПАВ ее уменьшали. Синтетический хелатирующий агент ЭДТА, способный образовывать прочные комплексные соединения с металлами, эффективно участвовал в десорбции металлов, связывая от 77,7 до 97,6% ионов металлов, закомплексованных гумусовыми соединениями. Способность к десорбции раствором ПАВ или ЭДТА уменьшалась в ряду $Cd > Pb > Zn$. Повышение pH подавляло способность к десорбции анионных и неионных ПАВ, в кислой среде десорбционная способность катионных ПАВ возрастала. Таким образом, некоторые синтетические органические соединения благодаря своей высокой комплексообразующей способности могут десорбировать металлы и увеличивать их миграцию [3].

Десорбция свинца и кадмия с поверхности каолинита происходила в присутствии органических кислот: п-гидроксibenзойной, о-толуиловой и 2,4-динитрофенола [202]. Установлено, что водное свинец-органическое комплексообразование снижает сорбцию Pb каолинитом. Поведение кадмия было схожим за исключением 2,4-динитрофенола, где сорбция Cd возросла. Сорбция металла увеличивалась с ростом pH и уменьшением ионной силы. Авторы [202] показали, что в присутствии синтетических органических отходов или продуктов их деградации миграция свинца и кадмия возрастет.

Для предотвращения миграции металлов на участках складирования отходов используются такие природные материалы-уплотнители как суглинки, глины и известняковый щебень. Однако многие муниципальные и промышленные отходы содержат органические растворители, которые могут изменять проницаемость уплотнителей или уменьшать эффективность известнякового щебня в поглощении или осаждении металлов [49]. Промышленные растворители типа ацетона, изопропилового спирта, метилэтилкетона, бензола и толуола, а также бытовые растворители были найдены в фильтрате свалок [78, 212] и идентифицированы в подземных водах крупных американских городов [149]. Органический растворитель может далее ускорять миграцию металлов [221].

5.2.3. Органическое вещество фильтратов свалок, сточных вод и компостов

РОВ в фильтрате свалочных отходов представляет собой широкий набор природных и синтетических органических соединений и может существенно влиять на химические формы и подвижность тяжелых металлов из-за формирования растворенных органоминеральных комплексов.

Характеристики гумусовых веществ в свалочных фильтратах различного возраста (свалки муниципальных отходов в Корее) были определены в работе [145]. По мере «старения» свалки увеличивался pH фильтрата, а содержание растворенного органического вещества снижалось. Фильтрат молодых свалок, возрастом до пяти лет, содержал значительные количества летучих карбоновых кислот: уксусной, n- и изо-масляной, n- и изо-

валериановой, капроновой и пропионовой (примерно $17\ 200\ \text{мг л}^{-1}$). После пяти лет общее содержание карбоновых кислот уменьшилось в 10 раз, а через десять лет их практически не осталось в свалочном фильтрате.

Фильтрат молодой свалки содержал гумусовые соединения низкого молекулярного веса с небольшим содержанием ароматических групп. Ароматические кольца в молекулах органических соединений были в меньшей степени конденсированы, т. е. фильтрат был менее гумифицирован. С возрастом свалки молекулярный вес и ароматическая составляющая ГВ увеличивались, т. е. степень гумификации отходов возрастала [145].

Способность РОВ к комплексованию прежде всего связана с составом функциональных групп органических молекул (например, карбоксильных и фенольных) [162], и поскольку эти группы проявляют кислотно-щелочные свойства, комплексообразующая способность РОВ относительно металлов зависит от pH системы. Условные константы устойчивости комплексов (в форме $\log K_{\text{уст}}$) в диапазоне значений pH экспериментально определены для ряда металлов: Cd [86, 141, 197, 205], Zn [87, 197], Cu [90], Ca [89], Fe [88]. Эти эксперименты проводили, используя различные типы РОВ и различные методы определения $\log K_{\text{уст}}$. Лабораторные определения комплексообразования Cd, Ni и Zn как функции концентрации РОУ в загрязненных фильтратом подземных водах для диапазона значений pH и сравнение результатов с прогнозами на основе имеющихся pH-зависимых условных констант комплексообразования проведены в [65]. Авторы отмечают условный характер как констант, так и полученных уравнений регрессии, т. е. эти результаты имеют ограниченное значение вне набора данных, по которому они были получены.

При сбросе очищенных стоков с предприятия по обработке сточных вод в поверхностные воды основная доля всех металлов находилась во взвешенной и коллоидной фракциях ОБ [157]. Так, выше места сброса до 58% кадмия было связано со взвешенной фракцией размером 1–12 мкм. Значительная часть Cd ассоциировала с наименьшей фракцией $< 0,015\ \text{мкм}$. Ниже места сброса 44% кадмия было связано с этой фракцией. Подобное распределение происходило и с медью. Свинец проявлял особенно сильную связь (77%) с более крупной фракцией ($> 0,4\ \text{мкм}$).

Размер взвешенной фракции органического вещества определяет возможную миграцию металлов. Так, при обработке почв коллоидами, полученными из компостов, перенос металлов через зону аэрации происходил с коллоидами, и скорость выноса металлов из твердой фазы возрастала до 77 раз [148]. Количество десорбированного металла зависело от природы металла, концентрации коллоида и типа почвы. В целом для тяжелых металлов наблюдалась следующая последовательность: $\text{Zn} = \text{Cu} > \text{Pb}$, а для коллоидов: $\text{ADB} > \text{PMB} > \text{LSB}$ (ADB – аэробно переработанный осадок сточных вод, PMB – компост из птичьего помета, LSB – осадок сточных вод, стабилизированный известкованием). Вынос коллоидов и металлов усиливался при снижении pH и уменьшении размера частиц коллоида, и

при увеличении содержания ОВ и макропористости почвы. Таким образом, коллоиды компостов являются переносчиками тяжелых металлов и представляют значительную угрозу для почв и подземных вод [148].

При использовании осадка сточных вод для обработки почв происходит рост сорбционной способности поглощающей поверхности за счет увеличения до 30% содержания органических соединений, которые создают дополнительные поверхностно-активные участки, доступные для металлов [28, 118, 196]. В этих условиях Cd адсорбируется в большей степени, чем Zn, что ведет в процессе мелиорации к постепенному обогащению почв кадмием по сравнению с цинком. Адсорбция Pb и Zn почвами связана, в основном, со значительным количеством неорганических обменных участков и безразлична к добавкам органических отходов [83, 196, 234, 237].

5.3. Поведение тяжелых металлов в почвах и породах с высоким содержанием органического вещества

Фильтраты свалок и ОСВ содержат большое количество органических соединений и продуктов их деградации, которые способны переводить тяжелые металлы как в растворимые, так и в труднорастворимые формы, что создает угрозу их накопления в окружающей среде. При добавлении ОСВ к почве содержащиеся в нем соединения различных тяжелых металлов подвергаются множеству превращений, включая реакции адсорбции / десорбции, осаждения / растворения, поглощение растениями и возможную миграцию в профиле почвы. Когда органическое вещество поступает в систему «раствор – почва», растворенная органическая материя будет адсорбироваться твердой фазой. Установлено [56, 196], что при этом формируется новая поглощающая поверхность, которая в состоянии увеличить адсорбцию металлов.

5.3.1. Влияние растворенного органического вещества фильтрата свалок

Растворенное органическое вещество свалочных фильтратов имеет характеристики комплексообразования, отличающиеся от таковых для гумусовых и фульвокислот, выделенных из природных почв или поверхностных и подземных вод. РОВ фильтрата способно образовывать более устойчивые комплексные соединения с тяжелыми металлами, тем самым влияя на их мобильность. С другой стороны, высокая ионная сила и высокие концентрации конкурирующих ионов в фильтрате могут влиять на способность РОВ формировать комплексные соединения.

J. Christensen и др. [63] изучали влияние РОВ свалочного фильтрата, поступавшего в подземные воды в течение 20 лет, на мобильность кадмия, никеля и цинка. Сорбцию тяжелых металлов определяли в загрязненных фильтратом водоносных горизонтах. Авторы установили, что РОВ свалоч-

ного фильтрата способно образовывать комплексы с Cd, Ni, Zn, и условные константы комплексообразования, $\log K_{уст}$, металлов с РОУ незначительно возрастают в ряду $Zn < Cd < Ni$, но находятся в узкой области значений $\log K_{уст} = 4,08-4,68$ (при концентрации металлов на уровне микрограммов в литре). Здесь, как и в [65], константы названы условными, поскольку они специфичны для конкретного катионного состава и pH загрязненных подземных вод (ЗПВ). Отношение металл : РОУ в комплексе для Cd равно 1,44, для Zn – 1,37, для Ni – около 1. Изотермы адсорбции носили линейный характер (уравнение 1.7) в пределах концентраций металлов в растворе свалочного фильтрата для $Cd < 7 \text{ мкг л}^{-1}$, $Ni < 250 \text{ мкг л}^{-1}$, $Zn < 500 \text{ мкг л}^{-1}$. Коэффициент распределения металлов снижался от двух до шести раз с ростом концентрации РОУ в фильтрате (рис. 5.4а). Значения K_d на линейных участках изотерм показаны в табл. 5.8. Различие коэффициентов распределения металла в контрольных растворах связано с их различной ионной силой и катионным составом.

Для цинка в случае фильтрата L1 изотермы нельзя было построить из-за высокого природного содержания этого элемента.

При высокой концентрации металлов изотермы носили нелинейный характер и располагались несколько ниже, чем для контрольных растворов. Однако эти различия нивелировались при концентрациях металлов на уровне миллиграммов в литре, указывая на нелинейное поведение РОВ при изменении концентрации металлов. Для Cd эти изотермы пересекались, показывая, что происходило значительное комплексообразование Cd при концентрации металла в растворе выше $2,5 \text{ мг л}^{-1}$ (рис. 5.4б). При концентрации металлов на уровне миллиграммов в литре комплексообразование было ниже, чем на уровне микрограммов в литре; при этом условные константы устойчивости комплексов, $K_{уст}$, уменьшались на порядок, указывая на важность изучения низких концентраций металлов.

Степень комплексования (отношение $Me_{РОВ} / Me_{ОР}$, где $Me_{РОВ}$ – металл, закомплексованный растворенным органическим веществом; $Me_{ОР}$ – общая концентрация металла в растворе) органическим веществом того же свалочного фильтрата была для меди и свинца выше, чем для Cd, Ni и Zn. Эта величина определялась по уравнению:

$$\text{степень комплексования} = (1 + (K_{уст} \times \text{РОУ})^{-1})^{-1},$$

где $K_{уст}$ – константа устойчивости комплекса – считалась приблизительно постоянной в пределах диапазона концентраций РОУ, использованного в этом изучении.

При низкой концентрации РОУ (40 мг С л^{-1}) в фильтрате, загрязняющем подземные воды, степень комплексования составила 0,85 для обоих металлов, указывая на высокое сродство к ним растворенного органического вещества. Медь проявила более высокую степень комплексования, чем свинец. При концентрации РОУ в фильтрате 180 мг С л^{-1} медь и свинец

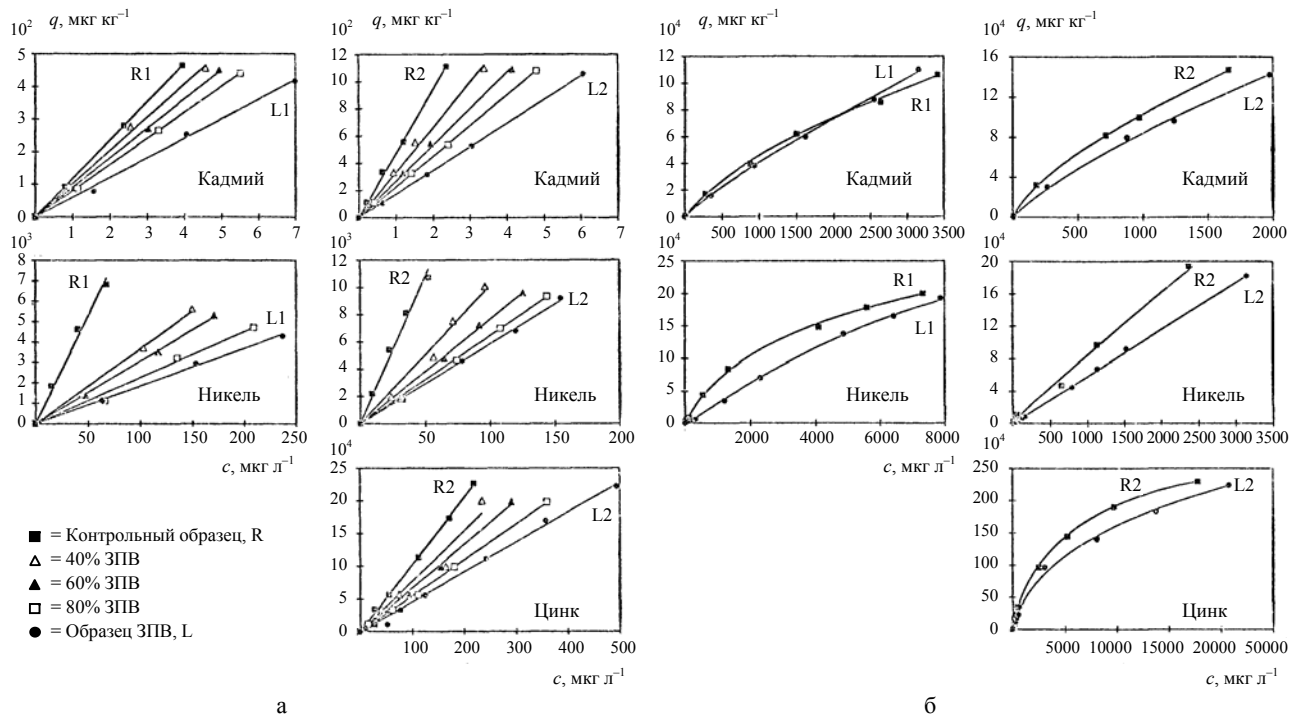


Рис. 5.4. Изотермы сорбции Cd, Ni и Zn в загрязненных фильтратом подземных водах и контрольных растворах [63]:

а) для различных разбавлений ЗПВ при низких концентрациях металлов, б) при высоких концентрациях металлов

Т а б л и ц а 5.8

Коэффициенты распределения (K_d , л кг⁻¹), оцененные по линейным участкам изотерм адсорбции Cd, Ni и Zn для контрольных растворов (R1, R2) и для различных разбавлений загрязненных фильтратом подземных вод (L1, L2) [63]

Образец	РОУ, г С л ⁻¹	Кадмий			Никель			Цинк		
		K_d	Дов. инт. ⁽¹⁾	R^2	K_d	Дов. инт.	R^2	K_d	Дов. инт.	R^2
Контрольный R1	0,003	118	118–118	1,000	106	93–119	0,989	–	–	–
0,4 L1	0,080	101	95–108	0,997	36	35–39	0,997	–	–	–
0,6 L1	0,127	90	88–93	1,000	31	30–32	0,999	–	–	–
0,8 L1	0,177	80	79–81	1,000	23	19–26	0,987	–	–	–
ЗПВ L1	0,232	60	57–44	0,998	18	18–19	0,998	–	–	–
Контрольный R2	0,003	472	452–492	0,998	217	195–239	0,985	1 024	973–1076	0,994
0,4 L2	0,050	332	310–353	0,995	101	91–112	0,985	771	659–882	0,964
0,6 L2	0,075	267	256–279	0,998	77	72–81	0,996	666	640–693	0,997
0,8 L2	0,103	226	221–230	1,000	65	63–67	0,999	547	533–562	0,999
ЗПВ L2	0,131	174	172–175	1,000	58	57–60	0,999	457	437–477	0,995

⁽¹⁾ Доверительный интервал.

образовали комплексы с растворенным органическим веществом на 95% их общего содержания и на 90% – при концентрации РОУ 80 мг С л⁻¹ [64].

На основании значений коэффициентов распределения рассчитаны относительные скорости миграции Cd, Ni, Zn, которые незначительно возросли в присутствии РОУ, но не превышали 1,2% от скорости фильтрации, указывая, что влияние растворенного органического вещества на мобильность Cd, Ni, Zn было минимальным [63].

5.3.2. Влияние обработки почв осадком сточных вод

Использование ОСВ в качестве удобрения создает многочисленные проблемы из-за значительного содержания токсичных металлов, органических веществ и патогенов, обычно присутствующих в этих отходах.

Многие исследователи отмечали **увеличение содержания тяжелых металлов** в почвах после обработки осадком сточных вод [43, 56, 61, 102, 226]. Например, предельная сорбционная емкость твердой фазы для Zn возрастает на 75%, для кадмия – на 27% [196]. Значения коэффициентов распределения металлов в почвах, обработанных ОСВ, также увеличиваются. Так, адсорбция цинка и кадмия происходила по уравнению Ленгмюра, и при низких равновесных концентрациях максимумы адсорбции ($Q_{\max}$) возрастали в 1,7 и 1,3 раза соответственно (табл. 5.9). Однако при высоких концентрациях металлов в растворе коэффициенты распределения заметно уменьшались почти до значений в необработанных почвах, и влияние обработки почвы было гораздо слабее (рис. 5.5). Резкое снижение сорбционной способности обработанных почв при увеличении концентрации металлов в растворе, возможно, связано с поступлением насыщенных органических соединений, состоящих из молекул с малым количеством активных полифункциональных групп, которые сами адсорбируются почвой и блокируют доступные адсорбционные места на ее поверхности для дополнительных количеств металлов [196].

М.В. McBride и др. [171–173] определили содержание растворенных форм тяжелых металлов и их коэффициенты распределения в почвах,

Т а б л и ц а 5.9

Параметры Ленгмюра для контрольных (К) и обработанных ОСВ (О) почв [196]

Металл	$Q_{\max}$, мг г ⁻¹	K_L , мл мг ⁻¹	R
Zn (К)	87,1	$1,81 \times 10^{-2}$	0,9877
Zn (О)	152	$5,95 \times 10^{-2}$	0,9943
Cd (К)	65,9	0,181	0,9861
Cd (О)	84,4	0,119	0,9993

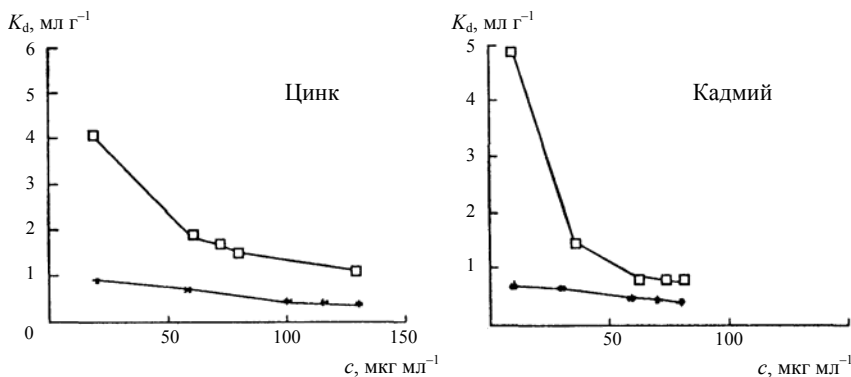


Рис. 5.5. Соотношение между K_d и равновесной концентрацией Zn и Cd [196]:

* – контрольная, □ – обработанная почва.

однократно удобренных 15 лет назад осадком сточных вод (табл. 5.10). Концентрации растворенных Cu и Zn в 10–20 раз выше в удобренной ОСВ почве, чем на контрольных участках. Большая часть растворенной меди, видимо, находилась в органически закомплексованной и подвижной форме и была зафиксирована в неглубоких горизонтах подземных вод. Другие элементы и через 15 лет имели растворимость в удобренной почве существенно выше, чем в контрольных почвах. Самая высокая общая растворимость отмечена для соединений меди и никеля: 0,06–0,27 мг л⁻¹ для Cu и 0,04–0,12 мг л⁻¹ для Ni. Небольшая доля (< 2%) этих металлов присутствовала в растворе в форме свободного катиона. Цинк был менее растворим (в пределах 0,008–0,079 мг л⁻¹), и почвы содержали больше общего Zn, чем Cu и Ni. Концентрации растворимых форм Cd и Pb были еще ниже. Значительные доли (> 10%) растворимых Cd и Zn находились в форме свободного катиона металла, тогда как концентрация свободного катиона Pb была ниже предела обнаружения.

Обычно растворенные Cu и Pb в обработанных ОСВ почвах были закомплексованы органическим веществом. Существенно меньшие доли растворенных Zn и Cd также присутствовали в закомплексованной форме. Эта тенденция проявлялась на участке со старым осадком спустя более 15 лет после его однократного внесения [33]. Повышенное содержание РОВ на таких участках, сохраняющееся много лет, может увеличивать подвижность токсичных металлов [57, 67, 108, 171].

Представленные в табл. 5.10 значения K_d показывают, что на удобренном участке Cu имеет большую потенциальную подвижность, чем Cd. Это связано с более высокой способностью Cu^{2+} к комплексообразованию с РОВ, а также со склонностью Cd к иммобилизации в почвах с высокими уровнями растворимого фосфата.

Т а б л и ц а 5.10

Концентрации растворимых соединений и коэффициенты распределения (K_d) элементов в удобренной ОСВ почве ($n = 5$) через 15 лет после добавления осадка [171]

Элемент	Контрольные участки ⁽¹⁾ , мг л ⁻¹		Удобренный участок, мг л ⁻¹		$K_d^{(2)}$, л кг ⁻¹
	Среднее	Стандартное отклонение	Среднее	Стандартное отклонение	
K	2,5	(1,2)	2,5	(1,2)	250
Na	1,4	(1,2)	2,7	(0,3)	15
Ca	22,4	(8,6)	51	(6)	120
Mg	3,9	(1,9)	5,9	(0,5)	450
Si	4,4	(1,0)	9,0	(1,2)	
P	0,40	(0,09)	1,5	(0,2)	1900
S	7,1	(3,5)	19,7	(4,4)	32
Al	0,69	(0,14)	0,22	(0,11)	42 000
Fe	0,46	(0,12)	0,46	(0,25)	26 000
Mn	2,4	(3,3)	0,31	(0,09)	1 300
Cu	0,027	(0,008)	0,56	(0,10)	360
Ni	0,005	(0,004)	0,24	(0,04)	240
Zn	0,024	(0,007)	0,20	(0,05)	4800
Co	< 0,01		< 0,01		> 750
Cr	0,003	(0,002)	0,041	(0,010)	7 500
Pb	< 0,005		< 0,005		> 13 000
Cd	≤ 0,002		0,0086	(0,0013)	2 500
Sr	0,060	(0,026)	0,33	(0,04)	180
V	< 0,002		0,010	(0,003)	1 500
As	< 0,03		0,04	(0,01)	310

⁽¹⁾ $n = 6$.

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

5.3.3. Влияние растворенного органического вещества пойменных почв, загрязненных промышленными отходами

При изучении почв, развитых на лессовых песках в пограничной области Бельгии и Нидерландов (район Kempen) и сильно загрязненных (в течение

нескольких столетий) атмосферными выпадениями кадмия и цинка от близлежащих плавильных печей, В. J. Wilkens и J. P. G. Loch отметили чрезвычайно высокое накопление кадмия и цинка в О-горизонтах почв (табл. 5.11) [237]. При $> 50\%$ (г г^{-1}) твердого ОВ (сухая трава, мусор) и высокой кислотности ($\text{pH} < 5$ в суспензии почва / вода 1 : 2,5, в верхних слоях pH 3,5–4) эти почвы являлись очень реактивными в поверхностном комплексообразовании с кадмием и цинком. В О-горизонте присутствовало в 3–10 раз больше указанных металлов, чем в более глубоком минеральном А-горизонте с низким содержанием ОВ.

Корреляция кадмия с органическим веществом высокая – 0,68, кадмия с цинком – 0,89, что указывает на одновременное отложение на рассматриваемой территории и почти сходное поведение этих металлов в почве. В изученной почве органическое вещество присутствует, главным образом, в верхнем слое до 30 см и является наиболее важным связывающим компонентом для кадмия и цинка. Профили содержания кадмия и ОВ совпадают друг с другом, и пик содержания кадмия отмечается в иллювиальном горизонте, обогащенном органическим веществом. Из всех горизонтов О-горизонт (слой мусора) наиболее эффективно удерживал кадмий и цинк, но этот слой имел мощность не более 3 см и малую массу. Для оценки удерживания кадмия и цинка очень важен именно этот верхний слой почвы. На большей глубине адсорбция кадмия и цинка почти не происходит [237].

Влияние РОВ на подвижность и накопление тяжелых металлов Cd, Cu, Zn, Hg, Cr, As в почвах поймы реки Mulde в промышленном районе Bitterfeld-Wolfen (Германия) изучили K. Kalbitz и R. Wennrich [144]. Анализ данных о содержании РОВ в почвенном растворе показал, что в присутствии значительных концентраций металлов может происходить снижение скорости разложения органического вещества отмирающей растительности и накопление слабо разлагающегося ОВ, а также существенный выход РОВ в почвенный раствор. Подавить этот процесс могут высокое содержание глины,

Т а б л и ц а 5.11

Содержание Al, Fe, Mn, Zn и Cd в О-горизонте [237]

№	Слой, см	Al_2O_3 , %		Fe_2O_3 , %		MnO_2 , %		Zn, мкг г^{-1}		Cd, мкг г^{-1}	
		ср.	с.о.	ср.	с.о.	ср.	с.о.	ср.	с.о.	ср.	с.о.
1	1	1,38	0,20	0,75	0,25	0,013	0,005	1 173	807	6,29	4,47
2	3	0,72	0,63	0,44	0,38	0,016	0,006	1 773	610	11,02	3,56
3	1	2,76	0,54	0,99	0,36	0,018	0,003	320	191	1,32	0,77
4	3	0,54	0,19	0,37	0,08	0,008	0,002	1 010	176	6,23	0,80

№ – номер участка; слой – мощность слоя мусора; ср. – среднее содержание на участке; с.о. – стандартное отклонение в образцах.

ила и оксидов железа и высокая катионообменная способность почв – благодаря адсорбции и осаждению органических соединений. При этом снижается подвижность тяжелых металлов в сильно загрязненных почвах. Характеристика почв изученных участков и содержание элементов представлены в табл. 5.12.

На участках с меньшим содержанием глины, ила и оксидов железа, но с более высоким значением pH 5,41 (участок I) РОВ менее протонировано, более растворимо и поэтому способно связывать тяжелые металлы в большей степени, чем при более низком pH 4,97 (участок II) и 3,54 (участок III).

Хром и медь. Следует особо отметить высокие концентрации Cr в почвенных растворах на участке II и Cu на участке I по отношению к содержанию в подземных водах. На участке I коэффициент корреляции между концентрациями Cu и Cr с РОВ составил 0,6 для Cr и 0,62 для Cu. Эти корреляции соответствуют результатам G. Guggenberger [116] и других исследователей, отметивших стабильность комплексов РОВ с Cr и Cu.

Ртуть. Очень высокие концентрации Hg с максимальными значениями около 7 мкг л⁻¹ были найдены в почвенных растворах со всех участков. Степень влияния РОВ на мобилизацию Hg на участках I и III характеризуют невысокие корреляции между концентрациями РОВ и Hg ($r = 0,45$ и $r = 0,51$, соответственно). Из-за токсичности соединений ртути даже при такой слабой корреляции необходимо учитывать их опасность для подземных вод при высоких концентрациях РОВ.

Кадмий и цинк. Несмотря на высокие концентрации Cd и Zn в почвенных растворах (особенно на участке I), влияние РОВ на мобильность этих элементов не обнаружено. Слабая устойчивость органических комплексов Zn и Cd и различный состав РОВ и равновесных растворов, вероятно, обусловили противоречивость выводов в литературных источниках относительно влияния РОВ на Zn и Cd [48, 63, 75, 132, 150, 216]. Однако накопление Zn и Cd в верхних слоях почвы на участках I, II и III угрожает загрязнением подземных вод.

Мышьяк. Во всех исследованных почвах As был подвижен в небольшой степени, что определяет невысокий риск загрязнения подземных вод. Влияние РОВ на мобильность мышьяка нельзя исключить из-за слабых корреляций между РОВ и концентрацией As на участке I.

Для определения влияния РОВ на подвижность Cu, Cr, Hg, As, Cd и Zn, накопившихся в почве в результате деятельности человека, провели анализ множественной линейной регрессии, используя корреляцию со свойствами фильтрата и почвы [144]. Полученные уравнения регрессии показали существенное влияние растворенного органического вещества на поведение Hg, Cr, Cu и As. Во всех уравнениях коэффициент частной корреляции для РОУ был значим (среднее значение 0,73) при $p < 0,05$. Становится ясно, что для оценки подвижности элемента, способного связываться с РОВ, недостаточно учитывать одно только содержание элемента. Однако

Т а б л и ц а 5.12

Некоторые свойства загрязненных верхних слоев почвы
в пойме р. Mulde [144]

Участок	I		II		III	
Глубина, см	0–10	10–25	0–10	10–25	0–10	0–25
Глина, %	12,3	13,9	6,3	5,2	10	14,1
Ил, %	42,3	46,5	12,6	10,4	22,7	45,1
Песок, %	45,4	39,6	81,1	84,4	67,3	40,8
pH ⁽¹⁾	4,4	4,3	4,1	4,2	3,6	3,2
ООУ ⁽²⁾ , г кг ⁻¹	209,0	30,8	60,2	18,6	99,6	28,0
ООУ / ООА ⁽³⁾	20,7	14,0	24,3	16,4	28,5	13,3
C _{hws} ⁽⁴⁾ , мг кг ⁻¹	7 714	917	2 475	1 012	2 975	1 656
<i>Содержание кислоторастворимых соединений металлов</i>						
Cd, мг кг ⁻¹	3,9	4,2	1,6	н.о. ⁽⁵⁾	2,9	2,3
Zn, мг кг ⁻¹	228,0	671,0	119,0	»	166,0	216,0
Cr, мг кг ⁻¹	503,0	179,0	803,0	»	148,0	215,0
Cu, мг кг ⁻¹	275,0	364,0	65,3	»	122,0	122,0
As, мг кг ⁻¹	128,0	83,0	59,6	»	99,5	92,2
Hg, мг кг ⁻¹	37,0	11,0	8,1	»	26,0	3,0
<i>Содержание подвижных соединений металлов, растворимых в NH₄NO₃</i>						
Cd, мг кг ⁻¹	0,327	0,544	0,110	н.о.	0,178	0,046
Zn, мг кг ⁻¹	26,52	40,85	25,8	»	23,51	7,07
Cr, мг кг ⁻¹	0,400	0,077	0,370	»	0,248	4,787
Cu, мг кг ⁻¹	0,477	1,668	0,510	»	0,811	2,525
As, мг кг ⁻¹	0,033	0,026	0,01	»	0,032	0,055
Hg, мг кг ⁻¹	0,018	0,002	0,001	»	0,016	0,001

⁽¹⁾ В суспензии почва / раствор CaCl₂.

⁽²⁾ Общий органический углерод.

⁽³⁾ ООУ / ООА – общий органический углерод / общий органический азот.

⁽⁴⁾ Углерод, растворимый в горячей воде.

⁽⁵⁾ Не определяли.

нельзя утверждать, что содержание в почве общего органического углерода существенно влияет на мобилизацию элемента, поскольку ООУ связан и с мобилизацией, и с иммобилизацией [144]. Чтобы оценить потенциал мобилизации Hg, Cr, Cu и As, необходимо знать содержание элемента, pH, содержание глины, оксидов, ЕКО и концентрацию РОУ. В отличие от этого, мобилизация Cd и Zn зависит от pH и содержания в почве мобильного элемента, но не от РОУ.

Продолжительные исследования [171–173, 204] состояния почв, подвергавшихся длительной обработке осадком сточных вод, показали, что способность почв адсорбировать тяжелые металлы со временем снижается, и увеличивается их подвижность. Так, долговременное накопление тяжелых металлов в течение почти ста лет на полях орошения привело к росту количества растворимых форм цинка до 1% от общего содержания этого металла в почве [115, 165], а количество растворимых форм меди и свинца превысило 1 мг л^{-1} . На участках, где применение осадка сточных вод было прекращено очень давно, подвижные формы кадмия мигрировали на глубину более 30 см, и грунтовые воды были загрязнены кадмием [184].

Таким образом, концентрация элемента, pH раствора, содержание глины, оксидов железа и марганца, ЕКО и концентрация РОУ могут в значительной степени влиять на вынос металла из загрязненных почв и пород.

6. ВЛИЯНИЕ pH НА ПОВЕДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ И ПОРОДАХ

Кислотно-щелочное состояние водной фазы непосредственно влияет на сорбцию / десорбцию, осаждение / растворение, комплексообразование и окислительно-восстановительные реакции. В целом, максимальное удерживание катионов металлов твердой фазой происходит при $\text{pH} > 7$, а максимальное удерживание анионных соединений металлов – при $\text{pH} < 7$. Однако из-за сложности системы «раствор – твердая фаза» и большого разнообразия типов поверхности и составов раствора такое обобщение достаточно условно.

Поведение адсорбционных участков зависит от pH, содержания оксидов алюминия, железа и марганца, органического вещества, карбонатов и структуры глинистых минералов. При снижении pH количество отрицательно заряженных участков поверхности для адсорбции катионов уменьшается, а для адсорбции анионов – возрастает. Нерастворимые оксиды, гидроксиды, карбонаты и фосфаты образуются только при щелочных условиях. Растворение осадков сильно зависит от pH системы: растворимость карбонатов ($\text{pH} < 5,5$), оксидов Fe и Mn ($\text{pH} < 6$) приводит к уменьшению количества адсорбционных участков [93]. При низком pH гидроксиды алюминия и железа не играют никакой роли в процессах сорбции катионов, так как в этих условиях указанные поверхности имеют положительный заряд: нулевая точка заряда (ZPC) для оксидов / гидроксидов алюминия располагается в диапазоне 5,0–6,0, для оксидов / гидроксидов железа – в диапазоне 7–10. Оксид марганца имеет ZPC 2,8–4,5, поэтому при pH выше 4,5 оксид марганца меняет заряд поверхности на отрицательный, что имеет значение для сорбции катионов [207, 237].

6.1. pH и адсорбция гидролизированных форм металлов

Зависимость адсорбционных реакций катионов металлов от pH характеризуется, в частности, предпочтительной адсорбцией их гидролизированных форм по сравнению со свободным ионом металла [60, 73, 95, 96, 122, 137, 166, 168, 175]. Доля гидролизированных ионов металлов увеличивается с ростом pH, однако зависимость адсорбции от pH неоднозначна. N. Cavallo и M.B. McBride [60] нашли, что адсорбция меди почвами проявляла более сильную pH-зависимость, чем адсорбция кадмия. Это согласуется с

гипотезой, что гидролиз меди при pH 6 увеличивает ее удержание твердой фазой, тогда как кадмий не гидролизуется до pH 8.

R.D. Harter [122] изучал адсорбцию и десорбцию Pb, Cu, Ni и Zn на pH-отрегулированных образцах из горизонтов A и B почв Dekalb (песчаные суглинки) и Hagerstown (илистые суглинки, илистые глины). В большинстве случаев наблюдались простые изотермы Ленгмюра типа L или H (рис. 6.1, 6.2). Поглощение металлов зависит от степени их гидролиза: при pH 8 (суспензия почва / вода 1 : 1) медь на 92% находится в гидроксоформе, а доли Cu^{2+} или CuOH^+ настолько малы, что поглощение любой из этих форм маловероятно. Значение константы гидролиза для реакции $\text{Ni}^{2+} + \text{OH}^- = \text{NiOH}^+$ невелико ($\text{p}K_{\text{гидр}} = 4,1$), и ниже pH 8,0 гидролиз никеля не происходит (табл. 6.1) [122].

Другим механизмом удерживания металла может быть его осаждение при высоком pH. Растворимость некоторых осажденных форм указанных металлов в зависимости от pH представлена в табл. 6.1 и на рис. 6.3.

Количество всех четырех удержанных металлов зависело от pH и резко возрастало при pH выше 7,0–7,5. Изученные почвы имели специфические адсорбционные участки для Pb, Ni и Cu, но для Zn их почти не было. Цинк в основном адсорбировался на некоторой части обменного комплекса, для свинца происходило осаждение. Поглощение меди могло быть комбинацией этих двух процессов, а реакции с никелем в почве были достаточно сложны, чтобы легко идентифицировать их на основании имеющихся данных. В целом количество Pb, Cu, Zn или Ni, которое могла удержать почва, существенно зависело от pH; в меньшей степени влияли тип почвы и природа металла [122]. Десорбция металлов, адсорбированных почвами Dekalb и Hagerstown, показана на рис. 6.4.

6.2. pH раствора и адсорбция соединений металлов оксидами

В процессе адсорбции металлов *кислой минеральной почвой*, как правило, участвуют гидроксиды железа, алюминия или марганца [167]. Например, цинк в диапазоне pH 5–7 поглощался поверхностью глинистых минералов путем осаждения гидроксида цинка. В этом случае комплексобразование с ОВ не происходило. При более высоких значениях pH ($> 7,5$) растворимость Zn увеличивалась за счет формирования органических комплексов. При более низких значениях pH адсорбция Zn^{2+} проходила по механизму ионного обмена и могла быть ослаблена влиянием конкурирующих катионов. Поведение Cu^{2+} контролировалось механизмами комплексобразования с органическим веществом. Присутствие Cu препятствует сорбции Zn и Cd кислыми почвами. Подобные явления наблюдались при изучении сорбции Cu, Zn и Cd в зависимости от pH, когда кислотность почв была доведена до $\text{pH} > 7$, и были приписаны растворению органических комплексообразующих лигандов, которые эффективно конкурировали с поверхностно-активными участками природного сорбента за катион металла [60, 152].

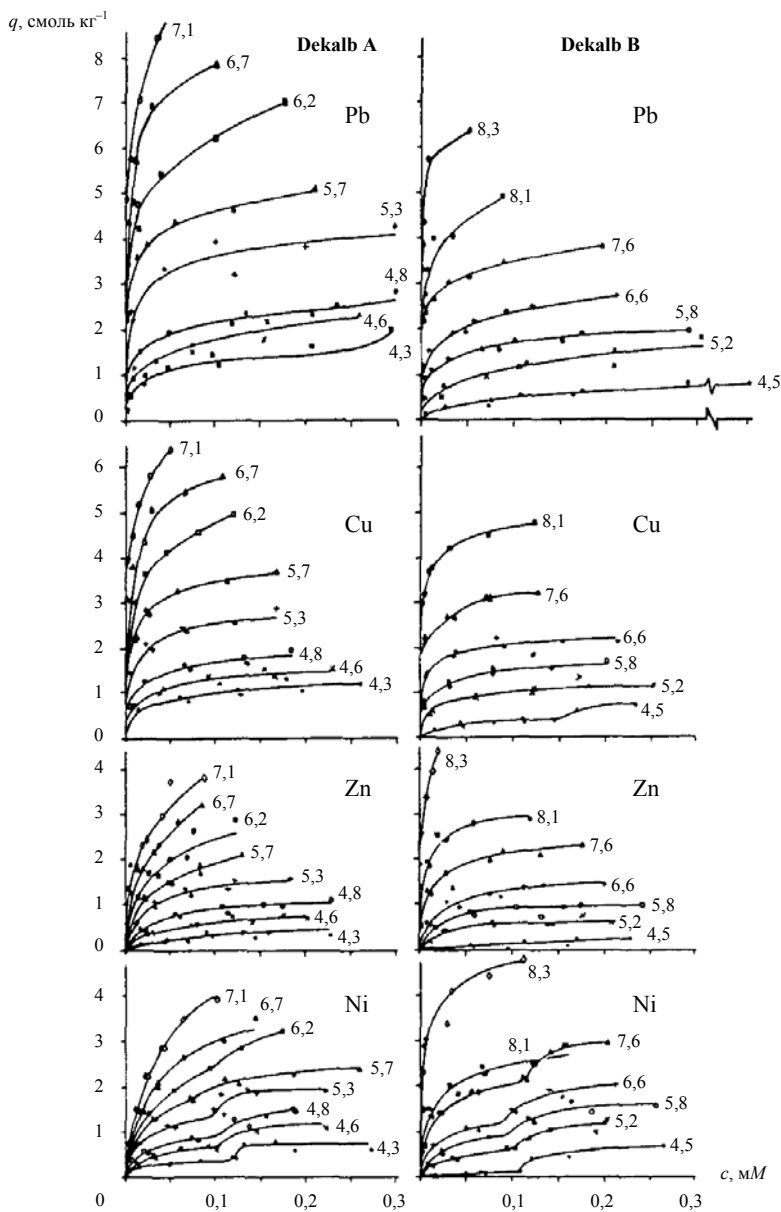


Рис. 6.1. Изотермы адсорбции Pb, Cu, Zn и Ni образцами А- и В-горизонтов почвы Dekalb при различных значениях pH [122]

$Q_{\max}$, СМОЛЬ КГ⁻¹

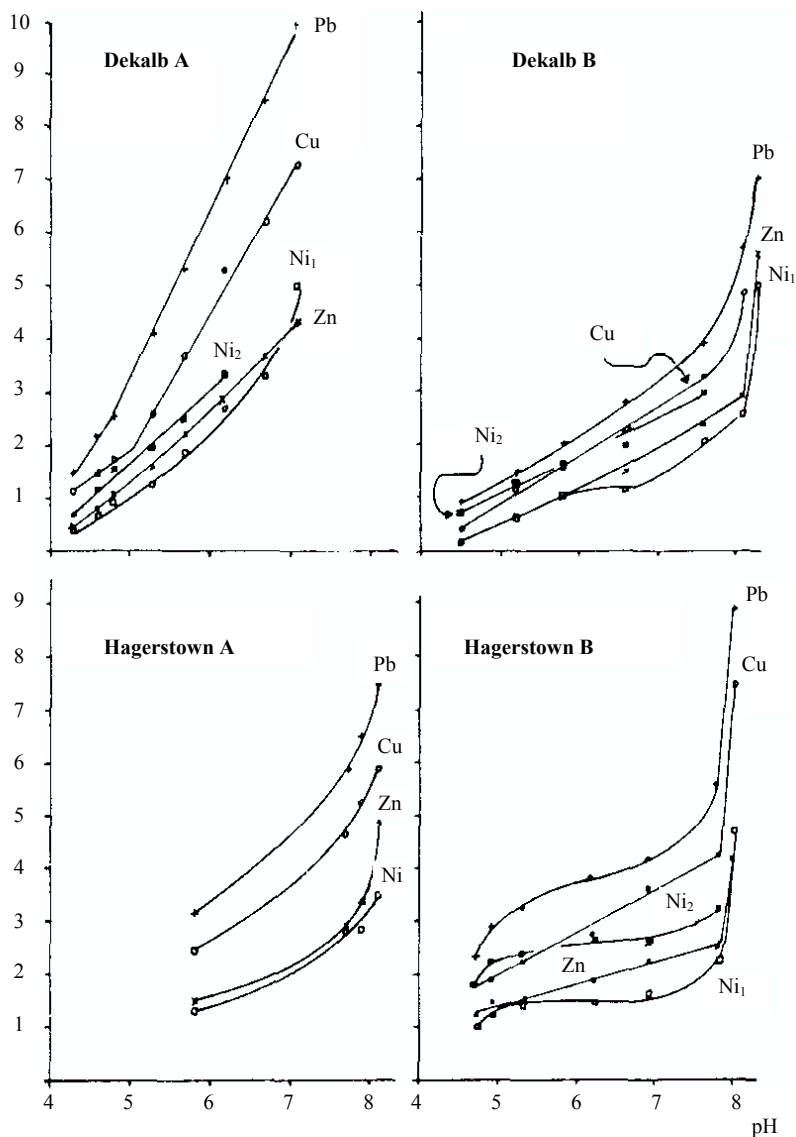


Рис. 6.2. Влияние pH почвы на максимальное удерживание Pb, Cu, Zn и Ni образцами A- и B-горизонтов почв Dekalb и Hagerstown [122];

Ni₁ и Ni₂ обозначают два явных адсорбционных максимума, отмеченных на рис. 6.1

Т а б л и ц а 6.1

Влияние pH на распределение гидролизovaných форм
тяжелых металлов, %⁽¹⁾ [122]

Форма металла	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8
Pb^{2+}	100	100	98	83	33
$PbOH^+$			2	17	66
$Pb(OH)_2^0$					1
Cu^{2+}	100	100	96	33	1
$CuOH^+$			2	7	1
$Cu(OH)_2^0$			2	56	92
$CuCO_3^0$				4	6
Zn^{2+}	100	100	98	83	31
$ZnOH^+$			2	17	64
$Zn(OH)_2^0$					5
Ni^{2+}	100	100	100	100	99
$NiOH^+$					1

⁽¹⁾ Предполагается, что раствор находится в равновесии с атмосферным CO_2 , и что анионы, отличные от OH^- , HCO_3^- и CO_3^{2-} , не присутствуют в достаточно больших количествах и не формируют других растворенных комплексов этих металлов.

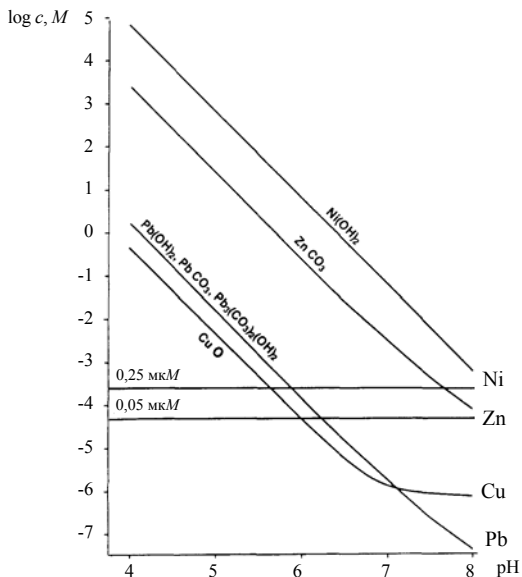


Рис. 6.3. Соотношение
pH – растворимость
для Pb, Cu, Zn и Ni [128]

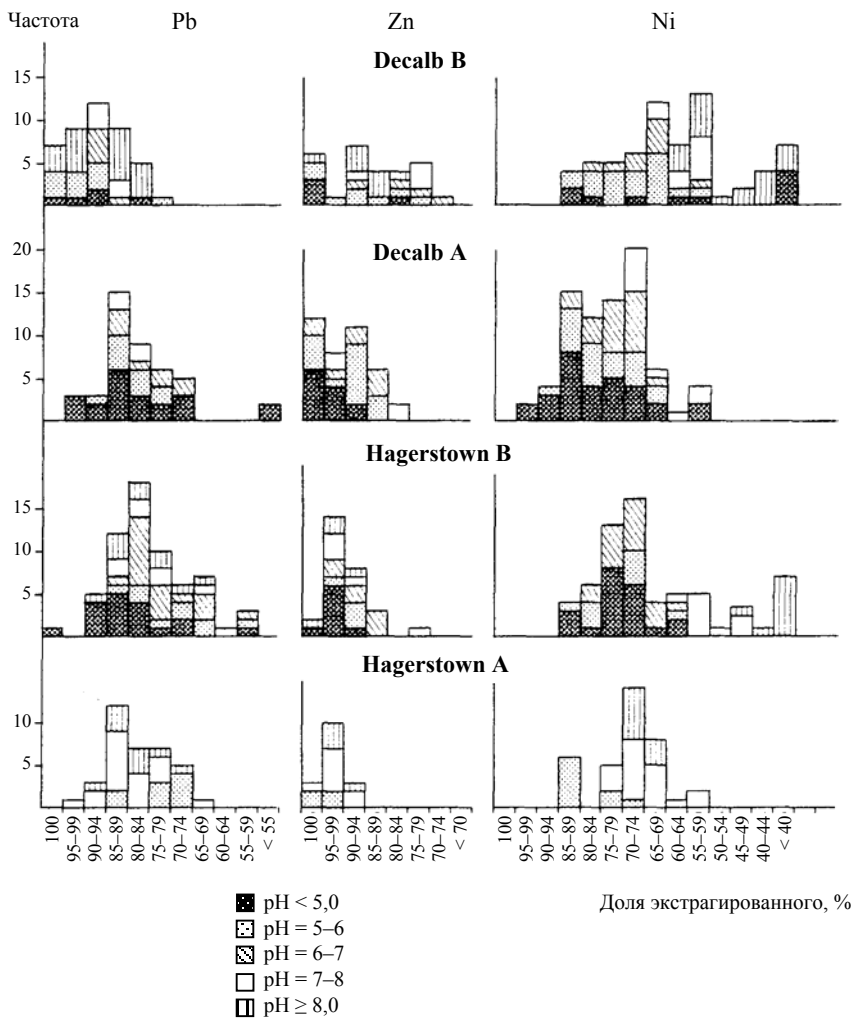


Рис. 6.4. Процент десорбированных Pb, Zn и Ni под влиянием уровня pH почвы [122];

частота – число наблюдений адсорбции / десорбции

В широком диапазоне pH медь сохраняется в растворенной форме в виде комплексных соединений с ОВ. В этих условиях при pH > 5,5 большая часть ОВ находится в растворенном состоянии и участвует в комплек-

сообразовании. При $\text{pH} < 5,5$ максимальное количество меди сорбируется твердой фазой и удаляется из раствора. Ионы водорода конкурируют с медью за активные функциональные группы РОВ, тем самым подавляя ее комплексообразование [177]. При $\text{pH} > 7$ в отсутствие органических лигандов почти 100% растворенной меди поглощается твердой фазой.

Цинк при pH почвенного раствора ниже 6,0 находится преимущественно в форме свободного иона. При каждом увеличении pH на единицу выше 6–7 растворимость цинка снижается в 30 раз. Низкую растворимость и сильную pH -зависимость можно объяснить хемосорбцией гидролизованной формы цинка на оксидах и слоистых силикатах [167].

Рост pH приводил к уменьшению или отсутствию обменной сорбции Zn природными сорбентами с различными минералами группы филлосиликатов и полуторных оксидов даже при том, что емкость катионного обмена также возрастала с pH . Напротив, необменная сорбция Zn возрастала вместе с pH , и заметное увеличение необменного Zn сопровождалось уменьшением обменного Zn между pH 5,6 и 5,9 (в суспензии 1 : 2 почва / раствор с 0,01 M CaCl_2) [106, 227].

Снижение обменной сорбции металла в почвах и породах трудно приписать какому-либо одному механизму. Глины, органическое вещество, оксиды и оксигидроксиды Fe, Mn и Al – все имеют сорбционные участки, допускающие необменную сорбцию металла. Если считать, что оксиды и оксигидроксиды Fe, Mn, и Al ведут себя как депротонированные кислоты, то металл может обмениваться с ионом водорода на поверхности [174]. Активный участок может стать депротонированным, и металл на нем может быть связан ковалентно или хемосорбирован [169], либо металл может диффундировать в структуру оксида [51], осаждаться на поверхности или соосаждаться с гидроксидами Fe, Mn или Al [161, 200]. Возможен также поверхностно-индуцированный гидролиз [174].

Для оценки значимости факторов, влияющих на адсорбцию металлов при их совместном присутствии в растворе, P.R. Anderson и T.H. Christensen [35] провели серию экспериментов по адсорбции из растворов при низких концентрациях Cd (0,7–12,6 мг/л), Co (18–118 мг/л), Ni (22–330 мг/л) и Zn (40–1480 мг/л) в 38 различных почвах ($\approx \text{pH} < 5$) с 13 сельскохозяйственных опытных станций в Дании. В большинстве случаев почвы в каждом профиле отбирали на трех глубинах: 0–20, 20–50 и 50–100 см. Местоположение и основные характеристики почв приведены в [35, 121, 154]. Корреляционный анализ показал, что на сорбцию металлов изученными природными сорбентами влияет значение pH (равновесного раствора), а также присутствие глинистых минералов и гидроксидов Fe и Mn (табл. 6.2).

На основании рассчитанных коэффициентов распределения для указанных тяжелых металлов построены два типа эмпирических соотношений для оценки значений K_d (табл. 6.3). Показано, что среди изученных металлов мобильность Zn будет возрастать быстрее с уменьшением pH [35].

Т а б л и ц а 6.2

Коэффициенты значимой корреляции ($p \leq 0,0005$) между K_d и характеристиками почв ($n = 117$) [35]

K_d	Характеристики почв							
	pH	ЕКО	Глина	Fe _d	Mn _o	Fe _o	ОУ	Al _d
Cd	0,88	0,57	0,37	0,43	0,47	0,51	0,36	-0,63 (-0,24) ⁽¹⁾
Co	0,87	0,62	0,52	0,47	0,44	0,48	—	-0,70 (-0,43)
Ni	0,86	0,56	0,37	0,45	0,47	0,49	0,32	-0,55 (-0,05)
Zn	0,95	0,57	0,48	0,45	0,39	0,46	—	-0,62 (-0,18)

⁽¹⁾ В скобках частный коэффициент корреляции при постоянном pH.

Fe_d, Al_d – дитионит-растворимые, Mn_o, Fe_o – оксалат-растворимые.

Т а б л и ц а 6.3

Коэффициенты регрессии, используемые для расчета K_d по значениям характеристик почвы [35]

Металл	Коэффициенты регрессии							Отсечка	R^2
	pH	Mn _o	ОУ	ЕКО	Al _d	Глина	Fe _d		
Cd	0,545	0,178	0,564	—	-0,422	—	—	-1,216	0,926
Co	0,571	0,312	0,327	—	—	0,502	—	-2,097	0,941
Ni	0,529	0,291	0,399	—	—	—	0,597	-1,764	0,895
Zn	0,792	0,194	—	0,0822	—	—	—	-3,361	0,958

$p < 0,001$.

Все величины, кроме pH, трансформированы в логарифмы.

Образец расчета K_d для цинка:

$$\log K_d = 0,792 \times \text{pH} + 0,194 \times \log (\text{Mn}_o) + 0,822 \times \log (\text{ЕКО}) - 3,361;$$

например, при pH = 6,2, Mn_o = 0,18 мг Mn г⁻¹, ЕКО = 113 мэкв кг⁻¹ имеем $K_d = 186$ л кг⁻¹ почвы.

Сводные результаты для всех металлов представлены в табл. 6.4. Средний расчетный протонный коэффициент – 0,65 моль протонов, выделенных на каждый моль сорбированного Cd, Co или Ni. Напротив, протон-

ный коэффициент для Zn был примерно на 40% больше. Подобное отличие Zn было отмечено в сравнительном изучении адсорбции иона металла на оксигидроксида железа [158]: при адсорбции цинка водорода выделялось на 75% больше по сравнению с сорбцией Cd, Cu или Pb. Эти результаты показывают, что участки поверхностей, сорбирующие Zn, отличаются от участков, взаимодействующих с другими металлами. Если участки, связывающие Zn, относительно более распространены, то предположения, сделанные при построении этих уравнений, лучше подходят для Zn, чем для других металлов. Это объясняет значительно более высокий коэффициент корреляции для цинка в табл. 6.4. Уравнения также показывают, что коэффициент распределения Zn более чувствителен к колебаниям pH. При снижении pH почвенного раствора (например, при выпадении кислых дождей) мобильность Zn будет возрастать быстрее, чем для других ионов.

Т а б л и ц а 6.4

Наилучшие значения протонных коэффициентов (α) и отсечек (β) линии регрессии для оценки $\log K_d$ из уравнения $\log K_d = \alpha \text{pH} + \beta$ [35]

Металл	$\alpha^{(1)}$	$\beta^{(1)}$	R^2	$n^{(2)}$
Cd	$0,64 \pm 0,06$	$-1,53 \pm 0,36$	0,776	117
Co	$0,70 \pm 0,06$	$-2,29 \pm 0,36$	0,807	115
Ni	$0,60 \pm 0,06$	$-1,59 \pm 0,34$	0,769	113
Zn	$0,89 \pm 0,05$	$-3,16 \pm 0,31$	0,906	114

⁽¹⁾ $\pm$ 95% доверительный интервал.

⁽²⁾ Число определений, явные выбросы были удалены.

6.3. pH раствора и конкуренция ионов металлов

Для рассмотренной выше сорбции *смеси* металлов в растворе [35] pH являлся наиболее влиятельным фактором, обуславливающим распределение Cd, Co, Ni и Zn в почвах (см. табл. 6.2). Содержание глинистых фракций и количество присутствующих гидроксидов Fe и Mn были также существенными, но менее важными факторами. Поверхности этих твердых фаз, вероятно, обеспечивают большинство высокоэнергетических связывающих участков для сорбции металлов. Почвенная органическая материя также может предоставлять значительную поверхность для удержания Cd и Ni. Для *низких* концентраций металлов многие почвы, очевидно, имеют избыток этих участков, и разумные оценки коэффициентов распределения можно получить по уравнениям регрессии, определив pH системы [35].

При прогнозировании адсорбции смеси металлов на *кислых песчаных почвах с низким содержанием глинистых минералов* pH будет наиболее важным из основных факторов, управляющих адсорбцией. Это можно видеть на примере почв, развитых на лессовых песках и сильно загрязненных кадмием и цинком в результате атмосферных выпадений [237]. Для оценки риска загрязнения подземных вод при инфильтрации атмосферных осадков через почвы были изучены процессы поглощения металлов, которые специфичны для этих слабо удерживающих природных сорбентов. В верхних слоях почвы имели высокую кислотность и низкое значение pH (3,5–4). При увеличении pH количество сорбированного кадмия и цинка возрастало: для кадмия приблизительно удваивалось при повышении pH на 0,5 единицы в интервале pH от 4 до 7 (суспензия почва / вода 1 : 2,5). Это обусловлено снижением в растворе активности ионов водорода и концентрации алюминия, которые конкурируют с кадмием и цинком за участки сорбции на поглощающей поверхности; кроме того происходит увеличение отрицательного заряда поверхности [69, 104, 237]. Другой причиной pH-эффекта может быть формирование при $\text{pH} > 6$ гидроксокомплексов $\text{Me}(\text{OH})^+$, которые удерживают металл в растворе [214]. Таким образом, **pH является важным фактором, контролирующим распределение кадмия и цинка между природным сорбентом и раствором** [66, 69, 91, 110, 220].

Цинк конкурировал с кадмием за участки сорбции, и коэффициент распределения кадмия снижался с ростом концентрации цинка в растворе [45, 237]. Концентрация цинка более 100 мкг л^{-1} существенно влияла на распределение кадмия между твердой и жидкой фазами, и его коэффициенты распределения в присутствии цинка при pH 5,5 были в 2–14 раз ниже, чем в отсутствие цинка. Это может иметь значение для интерпретации сорбции кадмия при инфильтрации, поскольку конкуренцию цинка за участки сорбции кадмия наблюдали и в верхних, и в более глубоких слоях почвы [68].

Установлено, что кальций, присутствующий в растворе, также создает эффективную конкуренцию кадмию за сорбционные участки [47]. Обнаружено, что с кадмием конкурируют и другие тяжелые металлы, особенно медь.

6.4. pH фильтрата свалок и миграция металлов

Для сдерживания миграции загрязняющих веществ, например, тяжелых металлов, с участков захоронения промышленных и муниципальных отходов в подземные воды широко используются глинистые барьеры. При изучении миграции четырех тяжелых металлов (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+}) и других основных химических веществ через барьер из песка и бентонитовой глины G. Wu и L.Y. Li [239] применили многокомпонентную модель реактивной миграции. Для определения влияния pH фильтрата на мобильность этих тяжелых металлов были выполнены модельные расчеты для двух фильтратов с различными значениями pH. Первый фильтрат имел значе-

ние pH 6,79, близкое к pH реального фильтрата (6,9), а поровый раствор – pH 8,6. При таких условиях происходило осаждение CdCO_3 и PbCO_3 , существенно снижавшее подвижность Cd^{2+} и Pb^{2+} . Второй фильтрат характеризовался значением pH 3,91, близким к pH кислотного дождя. В этом случае не наблюдалось осаждение CdCO_3 , PbCO_3 или каких-либо других минералов; таким образом, миграция тяжелых металлов сдерживалась только катионным обменом.

Более высокое значение pH фильтрата ограничивало мобильность Cd^{2+} и Pb^{2+} , но при этом увеличивало подвижность Cu^{2+} и Zn^{2+} за счет: а) формирования больших количеств карбонат-, бикарбонат- и гидроксид-ионов этих металлов при более высоком значении pH раствора и б) снижения количества свободных Cu^{2+} и Zn^{2+} , участвующих в катионном обмене.

Подвижность четырех тяжелых металлов при околонеutralном pH фильтрата 6,9 соответствовала ряду $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. На обменных участках сорбированный Zn^{2+} имел самую высокую концентрацию, за ним следовали Cu^{2+} , Pb^{2+} и Cd^{2+} . Ионы кадмия и свинца были гораздо менее подвижны, чем меди и цинка. При более низких значениях pH фильтрата осаждение CdCO_3 и PbCO_3 не происходило. В результате подвижности и Cd^{2+} , и Pb^{2+} существенно повышалась. В этих условиях, в соответствии с рядом селективности тяжелых металлов ($\text{Pb}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Cd}^{2+}$), Cd^{2+} имел самую высокую подвижность, за ним следовали Zn^{2+} , Cu^{2+} и Pb^{2+} . Однако наблюдавшиеся различия для этих четырех тяжелых металлов были относительно невелики.

Проведенный расчет показал, что pH свалочного фильтрата существенно влияет на мобильность некоторых тяжелых металлов: в большей степени на Cd^{2+} , затем на Pb^{2+} и Cu^{2+} . Весьма ограниченным было влияние pH фильтрата на Zn^{2+} .

Следует отметить, что представленные выше выводы основаны только на результатах численного моделирования. Реальная ситуация миграции загрязняющего вещества более сложна, чем условия, моделируемые в этом исследовании. На процессы миграции тяжелых металлов воздействуют ОВ, биологическая материя. Однако использованная многокомпонентная модель миграции может быть очень полезна для прогнозирования общей тенденции сложного процесса и понимания доминирующих факторов, влияющих на миграцию и адсорбцию загрязняющих веществ [239].

6.5. Совместное влияние pH и органического вещества на поведение металлов

На поведение металлов в природных сорбентах в присутствии РОВ существенное влияние оказывает pH жидкой фазы. С повышением pH растворимость гумусового вещества увеличивается, и содержание комплексных форм металлов в растворе возрастает. РОВ имеет достаточно сильное

сродство к металлам типа Cu, Ni, Hg и Pb, способствуя десорбции с поверхности глинистых минералов [170, 240, 244].

При низких значениях pH оксиды не проявляют высокого сорбционного сродства к металлам. Если в этих условиях гумусовое вещество адсорбировано на оксидах, адсорбция металлов обычно увеличивается за счет вновь сформированной поверхности [243]. Например, в том случае, когда гумусовые вещества находятся в растворе в присутствии оксидов, адсорбция меди при pH 4 увеличивается вдвое [176]. Неудивительно, что в минералогических системах – почвах – некоторые тяжелые металлы, особенно Cu, Pb и Hg, имеют тенденцию концентрироваться на органической материи.

Несмотря на многочисленные косвенные свидетельства того, что ОВ в значительной степени влияет на растворимость металлов, адсорбционные эксперименты с природными сорбентами часто не в состоянии продемонстрировать сильную корреляцию между содержанием ОВ и растворимостью металла или его сорбцией [170]. Есть несколько возможных причин для этого. Во-первых, поскольку pH контролирует процесс комплексования металла ОВ, нет никакого удовлетворительного способа разделить влияние на адсорбцию металлов pH и содержания ОВ так, чтобы оценить их отдельно. Во-вторых, многие эксперименты по адсорбции металлов проводились с минеральными природными сорбентами, в которых общее содержание ОВ различалось не более, чем в 2–3 раза и не соответствовало нормальному статистическому распределению. В этих условиях утверждения о значимости или незначимости корреляции некорректны. В-третьих, трактовка содержания ОВ как одной переменной игнорирует гетерогенный характер почвенного органического вещества. Например, остатки урожая, удобрения и осадки сточных вод – все могут по-разному реагировать с металлами после смешивания с почвой. Кроме того, *свежее* ОВ химически отличается от *остаточного гумуса* в почвах. Остаточный гумус в очень кислой минеральной почве (с низким содержанием ОВ), видимо, не обладает таким количеством катионообменных мест и способностью удерживать металл, которое можно было бы ожидать по содержанию его функциональных групп даже после известкования [164]. Вероятно, ионы Al^{3+} (и возможно Fe^{3+}) и гидроксополимеры образуют комплексы с органическими лигандами и блокируют катионообменные места и возможное поглощение (комплексование) металла. Этим можно объяснить тот факт, что природно кислая минеральная почва даже после известкования до нейтрального pH не могла удержать добавленные тяжелые металлы так же сильно, как природно некислая почва [170]. Напротив, кислые *органические* почвы (с высоким содержанием ОВ) удерживают значительные количества тяжелых металлов, несмотря на низкие значения pH, возможно, из-за относительного недостатка в этих почвах Fe и Al, связывающих лиганды.

Таким образом, можно заключить, что *остаточное органическое вещество* в кислых минеральных природных сорбентах мало эффективно при комплексовании тяжелых металлов [170].

6.6. Зависимость растворимости металлов в почвенном растворе от уровня загрязнения почв и pH

М. McBride и др. [170] изучали зависимость растворимости металлов от содержания ОБ и значения pH в условиях, близких к реальным:

- при загрязнении почвы металлами, близком или меньшем пределов нагрузки, установленных Нормами 503 Агентства по охране окружающей среды США и составляющих 1 500, 2 800, 39 и 300 кг га⁻¹ для Cu, Zn, Cd и Pb соответственно (US EPA, 1993);

- когда при вышеупомянутых нагрузках металлов установилось долговременное равновесие, что позволяет химическим и биологическим процессам регулировать влияние загрязнителей в течение десятилетий.

Два больших набора данных для почв, загрязненных металлами *in-situ*, были каждый отдельно проанализированы методом множественной регрессии, чтобы установить связь измеренной растворимости металла с ключевыми свойствами почвы, а именно, с pH, содержанием органического вещества и общим содержанием металла. Для проверки достоверности полученных уравнений регрессии использовали дополнительные данные из работ [180, 181].

Первый набор данных, обозначенный далее SMH, взят из работ [209, 210], где изучались загрязненные в течение длительного времени городские и сельскохозяйственные почвы из Квебека, Нью-Йорка и Дании, содержащие до 3 000 мг кг⁻¹ общей Cu. Исследование ограничилось изучением поведения одного металла – Cu, причем общую концентрацию растворенной меди и активность свободной Cu²⁺ определяли в экстрактах 0,01 М CaCl₂.

Второй набор данных для загрязненных почв из Нидерландов, Британии и Франции назван GVD и взят из работы [109], где отдельно определяли общее содержание Zn, Cd, Pb и Cu в водном растворе и в разбавленных солевых экстрактах почв. Результаты определения химического состава показали, что растворенные Pb и Cu в значительной степени присутствуют в форме металлоорганических комплексов, тогда как растворимые Zn и Cd встречаются, в основном, в форме свободного катиона. Общее содержание отдельных металлов Zn, Cd, Cu и Pb в изученных почвах находилось в диапазонах 9–2 400, 0,1–90, 7–1 000 и 6–1 100 мг кг⁻¹ соответственно.

Общая форма уравнения

$$\log [\text{Me}] = a + b\text{pH} + c \log \text{Me}_0 + d \log \text{OB}, \quad (6.1)$$

где коэффициенты (*a*, *b*, *c* и *d*) могут иметь положительный или отрицательный знак, [Me] – концентрация металла в водной или CaCl₂ вытяжке, мкг л⁻¹; Me₀ – общее содержание металла (кислотная вытяжка), мг кг⁻¹ сухой почвы; OB – содержание органического вещества в почве, г кг⁻¹. В случае Cu очень похожее аппроксимационное уравнение использовали

для связи отрицательного логарифма активности Cu^{2+} (pCu) с pH, Cu_0 и ОВ, заменив $\log [\text{Me}]$ в уравнении 6.1 на pCu [170].

По данным SMH (число образцов почв $n = 70$) получены уравнения регрессии вида 6.1, наиболее точно прогнозирувавшие измеренную активность и растворимость меди (pCu и $\log [\text{Cu}]$) по свойствам почвы – pH (в суспензии почва / раствор CaCl_2), Cu_0 и ОВ:

$$\text{pCu} = 1,28 + 1,37 \text{ pH} - 1,95 \log \text{Cu}_0 + 1,95 \log \text{ОВ}, \quad R = 0,897; \quad (6.2)$$

$$\log [\text{Cu}] = 0,699 - 0,11 \text{ pH} + 0,86 \log \text{Cu}_0, \quad R = 0,877; \quad (6.3)$$

$$\log [\text{Cu}] = 1,42 - 0,10 \text{ pH} + 0,94 \log \text{Cu}_0 - 0,68 \log \text{ОВ}, \quad R = 0,851. \quad (6.4)$$

В уравнении 6.2 все переменные (pH, $\log \text{Cu}_0$, $\log \text{ОВ}$) были высоко значимы ($p < 0,00001$). В уравнениях 6.3 и 6.4 pH и $\log \text{Cu}_0$ были значимыми переменными. В первом случае из набора данных исключили три почвы с $\text{ОВ} > 100 \text{ г кг}^{-1}$, и переменная $\log \text{ОВ}$ была незначимой; это показывает уравнение 6.3. Оно сильно переоценивает действительное содержание растворимой меди для органических почв. Когда в регрессию включили все почвы из набора данных, получилось уравнение 6.4, где ОВ стало высоко значимой переменной. Это дало относительно хорошее соответствие между прогнозной и наблюдаемой растворимостью Cu и показало, что растворимость меди в почвах с высоким содержанием органического вещества более успешно прогнозируется при включении переменной ОВ [170].

Уравнение 6.1 было также подогнано к данным GVD ($n = 31$). Измеренная растворенная Cu связана с Cu_0 соотношением:

$$\log [\text{Cu}] = -0,05 + 0,76 \log \text{Cu}_0, \quad R = 0,862. \quad (6.5)$$

В противоположность результату из большого набора данных SMH ($n = 70$) переменная pH не была значима ($p > 0,15$), тогда как переменная $\log \text{Cu}_0$ была высоко значима ($p < 0,00001$).

Эти два отдельных набора почв (GVD и SMH) из регионов с влажным умеренным климатом с широким диапазоном загрязнения металлами приблизительно соответствуют одному и тому же уравнению растворимости меди. Так, для данных GVD уравнение 6.3 дает близкое к приемлемому приближение, как и уравнение 6.5. В обоих случаях наиболее важным свойством почвы для прогноза растворимости было общее количество меди (Cu_0). Для большого набора данных SMH pH и ОВ были более значимыми прогнозными показателями pCu, чем общая растворимая медь ($[\text{Cu}]$). Нечувствительность $[\text{Cu}]$ к pH по сравнению с активностью свободной Cu^{2+} , на что указывает величина коэффициентов при pH уравнений 6.2–6.4, согласуется с теорией [170].

В соответствии с той же процедурой данные GVD использовали для получения линейных уравнений в форме 6.1 для Zn, Cd и Pb [170]. Это дало зависимости:

$$\log [\text{Zn}] = 4,44 - 0,71 \text{ pH} + 0,68 \log \text{Zn}_0, \quad R = 0,859; \quad (6.6)$$

$$\log [\text{Cd}] = 3,62 - 0,50 \text{ pH} + 0,96 \log \text{Cd}_0 - 0,45 \log \text{OB}, \quad R = 0,934; \quad (6.7)$$

$$\log [\text{Pb}] = -0,34 - 0,15 \text{ pH} + 0,61 \log \text{OB}, \quad R = 0,605. \quad (6.8)$$

В уравнениях 6.6 и 6.7 как pH, так и $\log \text{Zn}_0$ были высоко значимы ($p < 0,0001$). В уравнении 6.7 переменная $\log \text{OB}$ менее значима ($p < 0,05$). В уравнении 6.8 переменная $\log \text{OB}$ была значима ($p < 0,01$), но прогнозировала рост растворимости Pb с увеличением содержания OB почвы, – противоположное влияние OB по сравнению с другими металлами. Для растворимости Pb переменная pH была мало значима ($p < 0,15$), а переменная содержания общего свинца в почве (Pb_0) незначима. Общая корреляция прогнозной и измеренной растворимости Pb была намного слабее, чем для других металлов (значения R для уравнений 6.5–6.8). Лучшая прогнозируемость растворимости Zn и Cd в почвах с использованием простых свойств, вероятно, связана с тенденцией этих металлов находиться в растворе в незакомплексованной катионной форме, в отличие от Pb. Поскольку растворимость металлов в случае Zn и Cd часто близко соответствует мере активности свободного металла, следует ожидать, что растворимость этих металлов будет более чувствительна к pH и общему содержанию металлов в почве, чем для Cu и Pb [170].

Для нескольких почв, загрязненных медью, М.М. Minnich и М.В. McBride [180] привели значения pCu , определенные другим методом. При сравнении этих значений pCu (10 образцов) с результатами расчетов по прогнозному уравнению 6.2 была получена значимая корреляция ($R = 0,85$). Эту корреляцию фактической и прогнозной pCu удалось улучшить ($R = 0,91$), оптимизируя коэффициенты уравнения 6.2 для этого набора данных:

$$\text{pCu} = -1,8 + 1,6 \text{ pH} - 1,1 \log \text{Cu}_0 + 1,8 \log \text{OB}, \quad R = 0,91. \quad (6.9)$$

Поскольку метод получения экстрактов почв в исследовании [180] отличался от метода, использованного при изучения SMH, различия в коэффициентах уравнений 6.2 и 6.9 не удивительны.

Для проверки уравнения 6.2 М.В. McBride и S. Sauvé [170] использовали данные из другого исследования [181] и рассчитали прогнозные значения pCu , выявив сильную корреляцию.

Эти результаты также подтверждают возможность прогноза с использованием уравнения 6.2 в широком диапазоне содержания органического вещества и меди. Важность члена органического вещества в этом уравне-

нии также доказана, поскольку снижение коэффициента ОВ от 1,95 до значений, близких к нулю, заметно уменьшает коэффициент корреляции R . Очевидная значимость ОВ как прогнозной переменной для этого набора данных является, вероятно, следствием широкого диапазона содержания органического вещества в смесях «почва – осадок сточных вод» [170].

М. Kalbasi и др. [143] оценили активность Pb^{2+} в загрязненных свинцом известкованных почвах методом добавления хелата. Анализ множественной регрессии имевшегося ограниченного набора данных привел к уравнению 6.10 [170]:

$$pPb = 4,0 + 1,1 \text{ pH} - 1,26 \log Pb_0, \quad R = 0,85. \quad (6.10)$$

Диапазон изменения pH этих почв был узким (7,3–8,5), поэтому маловероятно, что такое уравнение регрессии можно надежно использовать для более кислых почв. Тем не менее, это соотношение активности Pb, pH и общего содержания свинца в почвах с загрязнением от умеренного до сильного (150–2 000 мг Pb кг⁻¹) показывает, что можно построить уравнения для прогноза активности свинца (и биодоступности) по легко определяемым свойствам почвы.

Поскольку общая растворимая Cu в значительной степени находится в комплексной форме, особенно в некислых почвах, не следует ожидать сильной связи этой переменной с pH и содержанием ОВ. Это подтверждается уравнениями 6.3–6.5, которые показывают слабую зависимость $\log [Cu]$ от pH и еще более слабую зависимость от содержания почвенного ОВ.

Необходимо отметить, что **органическое вещество в растворимой и нерастворимой формах играет противоположные роли в контроле содержания общей растворимой меди и других металлов** [129]. Высокое значение pH и значительное содержание ОВ способствуют присутствию в растворе растворимого органического вещества и закомплексованной меди, но одновременно способствуют связыванию свободной меди с твердой фазой. Поэтому содержание свободной Cu^{2+} в некислых почвах на несколько порядков меньше, чем общее количество растворенной Cu. В отличие от растворимости металла, активность свободного металла pMe постоянно снижается с ростом pH. Эти тенденции согласуются с уравнениями регрессии 6.5–6.8, которые показали особенно малые коэффициенты при переменной pH для растворимых меди и свинца – металлов, склонных к сильному комплексованию с ОВ. Для Cd и Zn, которые в почвенных растворах присутствуют, в основном, в форме свободного иона металла [132], коэффициенты при pH были больше [169, 170].

Анализ данных GVD показывает, что влияние содержания ОВ на растворимость металлов неоднозначно. Общая растворимость Cu и Zn не коррелировала с содержанием ОВ, тогда как растворимость Cd коррелировала отрицательно, а растворимость Pb – положительно. Согласно данным [33, 236] фактически весь Pb в почвенных растворах представлен растворимым-

ми или коллоидными органическими комплексами, так что положительная корреляция, вероятно, является следствием увеличенной емкости по отношению к Pb почвенных растворов, богатых растворимым или коллоидным ОВ. Более сильная корреляция ОВ с pCu , чем с общей растворимой Cu, в анализе данных СМН показывает, что **только активность свободного иона металла непосредственно контролируется адсорбцией (ионный обмен)**. Содержание растворенного металла в целом зависит от концентрации растворимых органических и неорганических лигандов, а также дисперсных коллоидных частиц, которые не были удалены фильтрацией [170].

В долгосрочной перспективе после применения осадка сточных вод растворимость меди будет определяться в значительной степени такими факторами как pH, содержание органического вещества и концентрация меди, независимо от формы, в которой металл поступает в почву. В результате применения осадка возрастает содержание ОВ, а также тяжелых металлов, и это органическое вещество, по-видимому, будет до некоторой степени стабилизировано металлами; активность металлов не может возрасти немедленно. Напротив, растворимость металлов в обработанных осадком почвах обычно намного выше, чем в контрольных почвах, в частности, из-за высоких концентраций РОВ [43, 85, 170].

В описанном выше исследовании линейные соотношения между активностью или растворимостью нескольких тяжелых металлов и параметрами среды были установлены для образцов почв на участках с длительным периодом загрязнения. Можно заключить, что они представляют условия, близкие к стационарным. Хотя физические и минералогические свойства этих почв (содержание глины, содержание оксидов, химически извлекаемые Fe и Al) не были проверены в качестве прогнозных переменных, это не означает, что указанные свойства мало значимы, поскольку адсорбция металлов на глинах и оксидах, как и на ОВ, зависит от pH. **Переменная pH значима для адсорбции на минеральных и органических поверхностях, но значимость содержания ОВ как прогнозного показателя активности и растворимости различных металлов показывает, что часто ОВ управляет адсорбцией и реакциями комплексообразования, которые контролируют активность свободного металла** [170].

Рассматривая зависимость активности металлов и их растворимости от свойств почвенной среды, необходимо учитывать присутствие растений, имеющее непосредственное отношение к активности металлов в почвенном растворе. Удерживание металла в обменной форме не снижает его биодоступность. Комплексование металлов и катионный обмен могут происходить на различных участках органического материала, но количество и тех, и других участков возрастает пропорционально содержанию ОВ в почве. При этом влияние pH как на ЕКО, так и на способность ОВ комплексовать металлы, является определяющим. Таким образом, **степень влияния органического вещества на растворимость и биодоступность тяжелых металлов зависит от pH и от содержания РОВ** [170].

7. ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ СИЛЫ И СОСТАВА РАСТВОРА НА СОРБЦИЮ МЕТАЛЛОВ

Сорбция металлов – конкурентный процесс между ионами в растворе и сорбированными на поверхности твердой фазы. Ионная сила почвенного раствора может существенно варьировать в зависимости от типа природного сорбента и условий окружающей среды и изменяться от 0,2 до ≈ 180 мМ [125].

Введение в исследуемую систему дополнительных растворов с составом, отличным от почвенного раствора (фильтраты свалок, сточные воды), может привести к заметным изменениям поверхностных свойств сорбента. R. Naidu и др. [125, 188] показали, как изменение ионной силы и состава почвенного раствора влияет на поверхностные химические свойства твердой фазы и изменяет ее способность сорбировать ионы металлов. Например, в присутствии фоновых электролитов, содержащих ионы Ca^{2+} , адсорбция Cd^{2+} снижалась вследствие изменения толщины двойного электрического слоя и конкуренции с ионами Ca^{2+} за сорбционные участки.

Изменения отношения твердая фаза / раствор могут влиять на химию водной фазы следовых металлов.

Ионная сила раствора зависит от отношения твердая фаза / раствор: с ростом этой величины ионная сила уменьшается, и увеличивается количество активных центров, способных поглощать металлы. При этом меняется состояние металлов, что приводит к заметным изменениям ионных пар, концентраций свободного, гидратированного и закомплексованного металла [99]. Например, для цинка наклон графиков $\log [\text{Zn}^{2+}]$ от pH менялся в зависимости от отношения почва / раствор следующим образом [125]:

$$\begin{array}{lll} \log [\text{Zn}^{2+}] = -0,67 \text{ pH} - 2,97, & R = 0,95, & \text{полевая влагоемкость;} \\ \log [\text{Zn}^{2+}] = -0,59 \text{ pH} - 4,46, & R = 0,95, & \text{почва / раствор} = 1 : 5; \\ \log [\text{Zn}^{2+}] = -0,32 \text{ pH} - 6,95, & R = 0,68, & \text{почва / раствор} = 1 : 10. \end{array}$$

Показано, что ионный состав фонового раствора сильно влияет на удерживание катионов металлов поверхностями твердой фазы из-за конкуренции [117, 185].

В большинстве случаев ведущими макрокомпонентами загрязненных подземных вод являются кальций и натрий, и можно ожидать, что адсорбция тяжелых металлов будет зависеть от концентрации этих макрокомпонентов в растворе [128].

7.1. Ионная сила и природа катионов исходного раствора

Влияние природы катионов почвенного раствора на сорбцию металлов может сказываться либо непосредственно при конкуренции за адсорбционные участки, либо посредством влияния на химию двойного диффузионного слоя.

Потенциал адсорбции связан с валентностью поглощаемого иона, которая влияет на плотность поверхностного заряда. Увеличение валентности фонового катиона делает потенциал адсорбции менее отрицательным при значениях pH выше нулевой точки заряда, ZPC, таким образом снижая адсорбцию других катионов. Обменная адсорбция металла зависит от ионной силы, состава почвенного раствора и природы реакций.

Изменение числа доступных для адсорбции участков связано с влиянием ионной силы. Так, увеличение концентрации фонового электролита с ионом натрия в 100 раз – от $0,01\text{ M Na}^+$ до 1 M Na^+ – при постоянном pH 5 привело к снижению адсорбции и уменьшению коэффициента распределения Co и Cd в 50 раз – от $\approx 500\text{ л кг}^{-1}$ до $\approx 10\text{ л кг}^{-1}$. Адсорбируемость этих металлов также снижалась с уменьшением pH: примерно на один порядок величины на единицу pH, особенно при высокой ионной силе [125].

Ионы кальция часто конкурируют за те участки внутренней сферы поглощающей поверхности, на которые не могут претендовать ионы натрия, и степень влияния ионной силы на сорбцию металлов почвами и породами с преобладающими оксидными материалами зависит от того, доминируют в растворе ионы Ca^{2+} или Na^+ .

В экспериментальных условиях для изучения адсорбции катионов чаще всего используют исходные растворы, содержащие ионы Ca^{2+} или Na^+ . Исследования показывают, что адсорбция катионов для большинства металлов слабее в присутствии Ca^{2+} по сравнению с Na^+ . Однако эта тенденция становится обратной при поглощении анионов следовых металлов типа хроматов и арсенатов.

Влияние природы катиона исходного электролита NaNO_3 и $\text{Ca(NO}_3)_2$ на адсорбцию кадмия при постоянной ионной силе ($I = 0,03$) изучали R. Naidu и др. [125, 186, 187] и E.J.M. Temminghoff и др. [230]. Адсорбция кадмия в присутствии кальция была на 60–80% ниже по сравнению с адсорбцией на фоне иона натрия при тех же условиях. Увеличение ионной силы от 0,003 до 0,3 снижало сорбцию кадмия на 60% в растворе $\text{Ca(NO}_3)_2$ и на 25% в растворе NaNO_3 (что выражалось в уменьшении коэффициентов активности и росте конкуренции со стороны кальция). Кроме того, Ca^{+2}

влият на pH почвенной суспензии и, предположительно, на величину двойного электрического слоя [105, 245].

Многие исследования сорбции в многокомпонентных системах связаны с изучением влияния Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Na^+ , K^+ и H^+ на удерживание тяжелых металлов почвами и породами [84, 103, 128]. В. Zhu и А.К. Alva [245] оценили сорбцию Cu и Zn в зависимости от изменения концентраций Ca, Mg или K. Все перечисленные элементы оказывали ингибирующее влияние на адсорбцию тяжелых металлов, и для Zn это влияние было намного сильнее, чем для Cu. Добавление K^+ лишь немного снижало адсорбцию Zn и мало влияло на Cu. Ингибирующее влияние Ca и Mg на адсорбцию меди и цинка было объяснено конкуренцией за обменные места поглотителя. Кальций также эффективно конкурировал за адсорбционные места с кадмием, но не со свинцом. Сорбция кадмия монтмориллонитом зависела от типа сопутствующего катиона и снижалась по ряду $\text{Na} > \text{K} > \text{Ca} > \text{Al}$ [245].

Изучая влияние ионной силы на сорбцию Ni^{2+} пирофиллитом, А.М. Scheidegger и D.L. Sparks [215] пришли к выводу, что сорбция различается в двух диапазонах pH. При $\text{pH} < 7,0$ сорбция Ni^{2+} обратно коррелировала с ионной силой ($I = 0,01\text{--}0,1$), тогда как при $\text{pH} > 7,0$ сорбция Ni^{2+} стала медленной и не зависела от ионной силы.

7.2. Ионная сила и природа анионов исходного раствора

Неорганические лиганды (анионы) также изменяют поведение металла в почвах и породах. В растворе могут формироваться комплексы с неорганическими лигандами и конкурировать с поверхностью за ион металла.

Селективная сорбция Cu и Cd из растворов хлорида кальция в различных концентрациях была изучена G. Petruzzelli и др. [195] для трех образцов почв Италии: I – аллювиальная карбонатная, II – торфяная болотная, III – бурая подзолистая. Адсорбция кадмия соответствовала уравнению Фрейндлиха, тогда как для меди более подходило уравнение Ленгмюра. Увеличение ионной силы снижало адсорбцию металлов (табл. 7.1). Параметры уравнений Фрейндлиха (1.5) и Ленгмюра (1.3) для адсорбции кадмия и меди в присутствии различных концентраций хлорида кальция показаны в табл. 7.2, 7.3 (единица измерения q – мкг г^{-1} , c – мкг мл^{-1}).

В исследовании I. Escrig и I. Morell [92] десятикратное увеличение концентрации соли кальция (увеличение ионной силы в 10 раз) приводило к снижению адсорбционной способности кадмия примерно на одну треть, тогда как для цинка ион Ca^{2+} не был существенным конкурентом за адсорбционные участки в почвах с высоким содержанием ОБ, где можно ожидать осаждения цинка. Для обоих металлов характерны нелинейные изотермы адсорбции с адсорбционным максимумом вне диапазона использованных концентраций. Статистический анализ показал, что данные несколько лучше соответствуют аппроксимации Фрейндлиха (уравнение 1.6),

Т а б л и ц а 7.1

Снижение коэффициента распределения (K_d) для Cd с ростом концентрации Ca [195]

Концентрация Ca, М	K_d Cd в почвах, мл г ⁻¹		
	I	II	III
0,005	0,14	0,92	1,97
0,010	0,06	0,70	0,75
0,025	0,05	0,55	0,55
0,050	0,02	0,44	0,35

Т а б л и ц а 7.2

Параметры Фрейндлиха для Cd и Cu [195]

Почва	Концентрация Ca, М	K_F	n	R ($p = 0,01$)
1	2	3	4	5
<i>Кадмий</i>				
I	0,005	0,387	1,44	0,973
	0,010	0,179	1,34	0,992
	0,025	0,074	1,08	0,984
	0,050	0,043	1,05	0,945
II	0,005	1,234	1,20	0,998
	0,010	0,879	1,18	0,989
	0,025	0,690	1,13	0,992
	0,050	0,512	1,06	0,993
III	0,005	1,439	0,84	0,996
	0,010	0,772	1,04	0,999
	0,025	0,231	0,70	0,993
	0,050	0,061	0,55	0,991
<i>Медь</i>				
I	0,005	0,506	1,71	0,969
	0,010	0,474	1,78	0,973
	0,025	0,334	1,65	0,973
	0,050	0,238	1,54	0,980

Окончание табл. 7.2

1	2	3	4	5
II	0,005	3,65	3,06	0,981
	0,010	3,22	2,85	0,995
	0,025	2,46	2,54	0,985
	0,050	1,83	2,63	0,993
III	0,005	2,92	2,44	0,998
	0,010	2,46	2,22	0,988
	0,025	2,14	1,86	0,975
	0,050	1,83	1,80	0,986

Т а б л и ц а 7.3

Параметры Ленгмюра для Cu [195]

Почва	Концентрация C_a , M	$Q_{\max}$	K_L	R ($p = 0,01$)
I	0,005	5,64	0,056	0,993
	0,010	4,73	0,061	0,996
	0,025	4,19	0,049	0,991
	0,050	3,76	0,041	0,989
II	0,005	6,45	1,41	0,999
	0,010	6,12	1,15	0,995
	0,025	4,87	1,10	0,998
	0,050	3,60	1,09	0,995
III	0,005	5,88	1,04	0,991
	0,010	5,18	0,979	0,998
	0,025	5,25	0,746	0,998
	0,050	4,82	0,657	0,999

чем Ленгмюра (1.4). Для оценки относительного распределение кадмия и цинка между раствором и изученными природными сорбентами рассчитаны коэффициенты адсорбции для уравнения Фрейндлиха (табл. 7.4).

При высоких концентрациях хлорида натрия коэффициент активности металлов снижается, и становится значимым содержание хлоридных комплексов, которые увеличивают подвижность металлов [82, 92, 103]. E.J.M. Temminghoff и др. [230] показали, что 13% кадмия в растворе были

Физические и гидродинамические свойства почв и коэффициенты
Фрейндлиха для адсорбции кадмия и цинка из 0,0005 и 0,005 M CaCl_2 [92]

Параметр		Почва 1	Почва 2	Почва 3
Глубина, см		5–10	100–125	175–220
$\text{pH}_{\text{вод.}}^{(1)}$		8,35	8,63	8,67
$\text{pH}_{\text{KCl}}^{(2)}$		7,84	7,96	8,04
ОВ, %		2,86	0,31	0,15
Глина, %		24	18	2
Суглинок, %		26	33	32
Песок, %		50	49	65
0,0005 M CaCl_2				
Cd	$1/n$	0,73	0,88	0,80
	$K_F^{(3)}$	5 900	5 500	5 200
Zn	$1/n$	0,56	0,98	0,99
	K_F	43 200	4 500	3 500
0,005 M CaCl_2				
Cd	$1/n$	0,77	0,80	0,84
	K_F	1 900	1 700	1 200
Zn	$1/n$	0,51	0,99	0,99
	K_F	41 300	1 400	1 300

⁽¹⁾ В суспензии почва / вода.

⁽²⁾ В суспензии почва / раствор KCl 1 : 2,5.

⁽³⁾ K_F – коэффициент Фрейндлиха, $\text{мкг кг}^{-1} (\text{мкг л}^{-1})^{-n}$, рассчитанный экстраполяцией к $c = 1 \text{ мкг л}^{-1}$.

связаны в комплексы с хлоридом при ионной силе $I = 0,003$ ($0,002 M \text{Cl}^-$), и 91% кадмия был закомплексован при $I = 0,3$ ($0,2 M \text{Cl}^-$). Чем выше концентрация хлорида, тем ниже средний заряд кадмия в растворе. В высококонцентрированном растворе хлорида ($> 1 M$) адсорбция кадмия была минимальной. Это явление подобно найденному для ацетатных комплексов Cd и Co [82]. В растворе нитрата при ионной силе $I = 0,003$ комплексы кадмия не образовывались, а при $I = 0,3$ зафиксировано только 11% комплексов. Адсорбция Cd из раствора нитрата и перхлората натрия была выше по сравнению с раствором хлорида натрия, и различие увеличивалось с ростом концентрации соли. В растворах перхлората процент сорбции падал с

90% при $I = 0,01$ до 50% при $I = 1$. Сорбция кадмия в растворе хлорида была на 25–50% ниже, чем в растворе перхлората [82, 103]. Когда комплексообразующим анионом был HCO_3^- , снижение концентрации кадмия в равновесном растворе было больше, чем в случае ClO_4^- , не образующего комплексов с кадмием. Возможны две причины: либо сильная связь с глиной комплекса CdHCO_3^- , либо осаждение отавита (CdCO_3) [131].

В присутствии иона SO_4^{2-} происходило умеренное снижение количества сорбированного Cd по сравнению с анионом ClO_4^- при тех же концентрациях соли. Это объяснили присутствием в растворе связанных форм кадмия в виде CdSO_4^0 [103].

Подобно кадмию подвижность металлов Ni и Cu в растворах перхлорат-ионов была в 1,1–1,4 ниже, чем в растворах хлорид-иона [76], меньше Ni^{2+} сорбировалось из раствора CaSO_4 , чем из $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Сорбция цинка была больше из растворов Cl^- , чем из растворов ClO_4^- и NO_3^- [201].

Таким образом, можно заключить, что **при равной ионной силе раствора сорбция тяжелых металлов снижалась в зависимости от присутствующего аниона в последовательности $\text{ClO}_4^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$** .

Относительно умеренные концентрации хлорида в почвенных растворах (0,03 M и 0,05 M) существенно подавляют сорбцию кадмия на поверхностях твердой фазы и таким образом поддерживают относительно высокие концентрации кадмия в почвенных растворах. В почвах аридной зоны, где обычны высокие концентрации Cl-иона и преобладают слоистые силикаты – монтмориллонит и вермикулит, – Cd может легче выщелачиваться из профиля почвы, особенно в условиях орошения. Это следует учитывать при установлении безопасных пороговых уровней для ирригационных вод. В таких водах предельно допустимыми можно считать относительно меньшие концентрации Cd по сравнению с более влажными территориями, главным образом из-за большей вероятности загрязнения подземных вод этим токсичным металлом [103].

8. ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ МЕТАЛЛОВ В ИЗВЕСТКОВЫХ ПОЧВАХ

Многочисленные исследования сорбции на известковых почвах свидетельствуют о важности сорбционных свойств кальцита. Известкование вызывало увеличение сорбции катионов Zn^{2+} , Cu^{2+} и Pb^{2+} песком, сорбции Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} лессом и сорбции Zn^{2+} и Cd^{2+} суглинком [107]. Как полагают J.C. Echeverría и др. [81], в изученных ими известковых почвах количество десорбированного кальция соответствовало количеству сорбированных катионов и являлось линейной функцией последнего для каждого сорбированного металла (рис. 8.1). Это означает, что металлы удерживались по катионообменному механизму. Однако наклоны графика десорбированного Ca относительно сорбированного металла для Ni, Cu и Zn в двух почвах составляли от 1,36 для Cu до 1,20 для Ni, т. е. количество выделенного кальция было больше, чем количество сорбированного металла. Различие могло быть обусловлено частичным растворением карбонатов вследствие снижения pH. Действительно, когда количество сорбированного металла возросло, равновесное значение pH уменьшилось примерно на единицу. Наклоны для Pb в двух почвах составили 0,92 и 1,16, но поскольку изотермы адсорбции Pb были характерны для процесса осаждения, отношение, близкое к 1 : 1, свидетельствовало о замещении кальция свинцом, вероятно, с формированием $PbCO_3$ и $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$. Наклоны для Cd – 0,62 и 0,54 – указывали на дополнительный механизм удерживания помимо катионного обмена; возможно, это было поверхностное комплексобразование. Для содержания сорбированной меди выше 150 ммоль kg^{-1} (это значение соответствовало началу изгиба изотермы) наклон составлял около 0,2, что отражало специфическую сорбцию.

Между десорбированным кальцием и общей суммой катионов, сорбированных при конкурентном удерживании известковыми почвами, также имели место линейные отношения. Наклоны изотерм подтверждали основной вклад катионообменного механизма, хотя наклоны меньше единицы указывали на другие процессы сорбции, с более высокой специфичностью, чем при индивидуальном удерживании Cu, Ni, Pb и Zn. В известковых почвах доля удержанного *свинца* варьировала от 73,4% в присутствии Cd до 47,5% в присутствии Cu. Согласно этим значениям, Cd был металлом с меньшим влиянием на поглощение Pb, а Cu – металлом с наибольшим влиянием. Удерживание *меди* составляло 86,6% и 25% в присутствии Cd или

Десорбировано Са, ммоль кг⁻¹

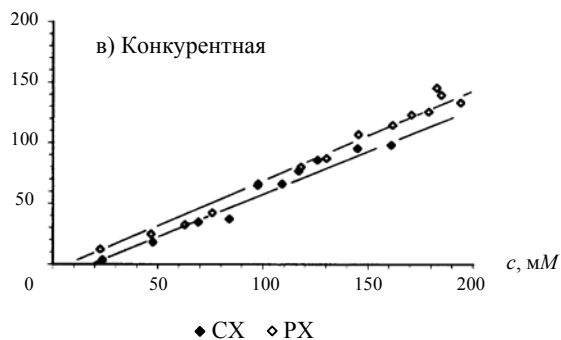
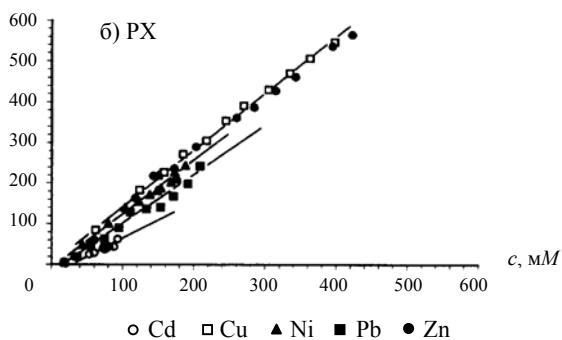
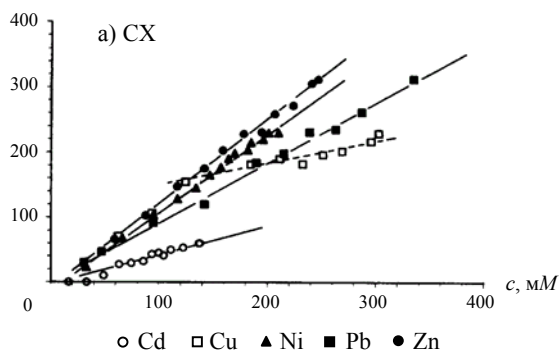


Рис. 8.1. Отношения количеств десорбированного Са и удержанных Cd, Cu, Ni, Pb и Zn при 25°C:

- а) отдельные металлы и почва CX; б) отдельные металлы и почва PX;
в) конкуренция металлов в почвах CX и PX [81]

Pb соответственно. При конкуренции с Cu и /или Pb количество поглощенных кадмия, никеля и цинка было всегда < 25%, и следовательно, в известковых почвах конкурентная сорбция сильнее всего влияла на поведение этих металлов [81].

Расчеты, проведенные для гипотетических пород, содержащих кальцит, слоистые силикаты и аморфный оксид железа, также свидетельствуют о важности кальцита как потенциального сорбента металла в водоносных породах [241]. Однако в системах с высоким содержанием Ca для миграции ионов металлов имеет значение степень обратимости их сорбции кальцитом. Ограниченная десорбция Cd и Mn из кальцита позволяет предположить, что для этих ионов сорбция может быть необратимой. В то же время для Zn, Co и Ni процессы сорбции, по-видимому, по большей части обратимы [242].

Как показали исследования поглощения Cu^{2+} и Cd^{2+} известковыми и кислыми почвами [59], адсорбция этих металлов соответствовала уравнению Ленгмюра. Определены максимумы адсорбции для каждого металла и для каждой почвы как отдельно, так и в присутствии хлорида кальция. Результаты приведены в табл. 8.1 вместе с константами K_L и коэффициентами корреляции линейной регрессии (R^2).

Высокие значения R^2 показывают, что модель Ленгмюра вполне пригодна для описания адсорбции Cd^{2+} и Cu^{2+} этими почвами с добавлением и без добавления CaCl_2 . В 0,01 M растворе CaCl_2 адсорбция металлов была намного меньше, что выражалось в уменьшении значения K_L – из-за конкуренции иона Ca^{2+} за обменные участки. Некоторые общие наблюдения, сделанные в этом исследовании, вероятно, применимы к широкому диапазону почв и пород:

Т а б л и ц а 8.1

Параметры уравнения Ленгмюра для адсорбции Cu^{2+} и Cd^{2+} известковыми и кислыми почвами [59]

Почва	pH ⁽¹⁾	Ион	Q_{max} , мэкв (100 г) ⁻¹		$K_L \times 10^{-5}, M^{-1}$		R^2	
			без соли	0,01 M CaCl_2	без соли	0,01 M CaCl_2	без соли	0,01 M CaCl_2
Известковая	6,3	Cu^{2+}	$5,6 \pm 0,4$	$2,2 \pm 0,2$	15,6	3,2	0,99	0,99
Известковая	6,3	Cd^{2+}	$4,0 \pm 0,5$	$0,2 \pm 0,05$	1,7	$\approx 0,2$	0,97	(²)
Известковая	8,4	Cd^{2+}	$4,1 \pm 0,8$	$1,2 \pm 0,1$	1,3	2,3	0,95	0,99
Кислая	4,7	Cu^{2+}	$2,3 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,1$	1,5	0,5	0,99	0,94
Кислая	4,7	Cd^{2+}	$1,1 \pm 0,1$	0,0	1,9	(²)	0,99	(²)

(¹) В суспензии почва / раствор 1 : 1.

(²) Адсорбция была слишком мала для расчета.

1. Ион меди адсорбируется почвами гораздо сильнее, чем Cd^{2+} , так что Cd^{2+} , возможно, относительно подвижен в профиле почвы.

2. Почвенные растворы не насыщены относительно наименее растворимых минеральных фаз этих тяжелых металлов, что указывает на возможность их растворения.

3. Конкуренция ионов Ca^{2+} резко сдвигает адсорбционное равновесие для Cd^{2+} и меньше влияет на Cu^{2+} , показывая, что ионный обмен отвечает за адсорбцию Cd^{2+} , но Cu^{2+} , возможно, больше адсорбируется по специфическому механизму.

4. Почвы с низким значением pH менее эффективно поглощают Cu^{2+} и Cd^{2+} из раствора, чем почвы нейтральные или содержащие карбонаты кальция.

5. Известковые почвы, содержащие мало органического вещества, могут осаждать эти тяжелые металлы.

Сорбция кальцитом семи двухвалентных металлов (Ba, Sr, Cd, Mn, Zn, Co и Ni) в большом диапазоне исходных концентраций металлов (Me) (10^{-8} – 10^{-4} M) при постоянной ионной силе ($I = 0,1$) в равновесных суспензиях $\text{CaCO}_3(\text{тв.}) - \text{CaCO}_3(\text{водн.})$ с различными значениями pH была изучена J.M. Zachara и др. [242].

Геохимические расчеты показали, что при более высокой начальной концентрации Me (10^{-5} – 10^{-4} M) растворы насыщались дискретными твердыми фазами сорбатов: $\text{CdCO}_3(\text{тв.})$, $\text{MnCO}_3(\text{тв.})$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2(\text{тв.})$, $\text{Co}(\text{OH})_2(\text{тв.})$ и $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{тв.})$, т. е. концентрации металлов определялись растворимостью. Однако при концентрациях металлов в растворе ниже предела насыщения наблюдалась существенная сорбция всех металлов, кроме Ba и Sr. Сорбция двухвалентных металлов на кальците соответствовала следующему порядку селективности: $\text{Cd} > \text{Zn} \geq \text{Mn} > \text{Co} > \text{Ni} \gg \text{Ba} = \text{Sr}$ (табл. 8.2).

Величина сорбции зависела от водной концентрации кальция, и сорбцию можно было описать как реакцию поверхностного обмена между ионами Me^{2+} и Ca^{2+} на катион-специфических участках поверхности (X). Авторами [242] построена модель сорбции, включающая состав водных видов и обмен $\text{Me}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$ на катион-специфических поверхностных участках, которая хорошо описывала большинство данных. Предложенная авторами модель сорбции не предполагала никакой явной молекулярной формулы поверхностного комплекса (X–Me), поскольку его форма определенно неизвестна и, по-видимому, отличалась для разных металлов. Химическая природа модельного поверхностного комплекса была неспецифической и могла представлять либо гидратированный, либо дегидратированный поверхностный комплекс или поверхностный осадок. Константа обмена для поверхностного комплекса, $^{\circ}K_{\text{ex}}(\text{X–Me})$, коррелировала, в частности, с ионным радиусом металла-сорбата и с растворимостью твердой фазы $\text{MeCO}_3(\text{тв.})$ (табл. 8.2) и была подобна по значениям и тренду коэффициенту селективности $K_{\text{Ca}}^{\text{Me}}$, который в данном случае относится к общему

Т а б л и ц а 8.2

Свойства ионов металла как сорбатов и их расчетные константы обмена [242]

Металл	$r_x^{(1)}, \text{\AA}$	$\Delta r_x^{(2)}, \text{\AA}$	$\Delta G_H^{(3)},$ ккал моль ⁻¹	$\text{MeCO}_3(\text{тв.}),$ $\log K^{(4)}$	$\text{MeCO}_3^0(\text{водн.}),$ $\log K$	$\text{MeHCO}_3^+(\text{водн.}),$ $\log K$	$\text{X-Me}^{(5)},$ $\log {}^c K_{\text{ex}}$
Ba	1,34	0,35	-315,1	8,58			-1,93
Sr	1,12	0,13	-345,9	9,25			-2,04
Ca	0,99	0	-380,8				0
Cd	0,97	-0,02	-430,5	12,1	4,0	2,07	3,02
Mn	0,80	-0,19	-437,8	10,4	4,1	1,27	1,31
Zn	0,74	-0,25	-484,6	10,8	4,8	2,1	2,43
Co	0,72	-0,27	-479,5	10,1	3,17	1,39	0,56
Ni	0,69	-0,30	-494,2	6,84	4,83	2,14	0,51

⁽¹⁾ r_x – ионный радиус.⁽²⁾ $\Delta r_x = r_x(\text{Me}^{2+}) - r_x(\text{Ca}^{2+})$.⁽³⁾ ΔG_H – свободная энергия гидратации Гиббса для каждого иона.⁽⁴⁾ K – константа равновесия.⁽⁵⁾ Реакция обмена: $\text{X-Ca} + \text{Me}^{2+} = \text{X-Me} + \text{Ca}^{2+}$, где X – поверхностные катион-специфические места; константа обмена:

$${}^c K_{\text{ex}} = \frac{(\text{Ca}^{2+})[\text{X-Me}]}{(\text{Me}^{2+})[\text{X-Ca}]}, \text{ где } () - \text{активности, } [] - \text{концентрации металлов, } M.$$

содержанию металла в твердой фазе. Авторы [242] допускают, что возможны два процесса поглощения: адсорбция и осаждение, но разделить эти процессы трудно из-за микроскопических количеств осажденной фазы. Поэтому рассматривается общее поглощение металла твердой фазой (табл. 8.3).

Близоу констант обмена и коэффициентов селективности означает, что эти параметры определялись одними и теми же химическими факторами.

В этом исследовании Zn, Co и Ni, по-видимому, оставались на поверхности кальцита как гидратированные комплексы до тех пор, пока они не включались в структуру кальцита за счет перекристаллизации или пока водная концентрация Me, поддерживаемая реакцией поверхностного обмена, не превышала произведение активностей ионов $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2(\text{тв.})$, $\text{Co}(\text{OH})_2(\text{тв.})$ или $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{тв.})$, допуская их гетерогенное осаждение. Cd и Mn дегидратировали вскоре после своей адсорбции кальцитом и формировали фазу, которая вела себя подобно поверхностному осадку.

Металлы различались по обратимости их сорбции, которая коррелировала с энергиями гидратации отдельного иона металла-сорбата. Сильно гидратированные металлы Zn, Co и Ni – с самыми высокими энергиями гидратации (см. табл. 8.2) – десорбировались в наибольшей степени. Для Cd,

Т а б л и ц а 8.3

Константы обмена (${}^cK_{\text{ex}}$) и коэффициенты селективности поверхностных комплексов Са и металла ($K_{\text{Ca}}^{\text{Me}}$) на кальците по данным различных авторов [242]

Металл	$\text{Log } {}^cK_{\text{ex}} (\text{X-Me})$	$\text{Log } K_{\text{Ca}}^{\text{Me}(1)}$
Ba	-1,93	-1,22
Sr	-2,04	-1,30, от -0,69 до -1,22, -0,52
Cd	3,02	3,17 ⁽²⁾ , $\approx 1,46^{(2)}$
Mn	1,31	0,6-1,39, 1,35 ⁽²⁾ , 0-1,25, 1,24, 1,17, 0,73
Zn	1,43	> 1,75, 0,75-1,31
Co	0,56	0,68 ⁽²⁾
Ni	0,51	

(1) $K_{\text{Ca}}^{\text{Me}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Me}^{2+}]} \cdot \frac{X_{\text{Me}}}{X_{\text{Ca}}}$, X измеряется в моль г⁻¹.

(2) Данные по адсорбции на кальците, остальные значения $\text{log } K_{\text{Ca}}^{\text{Me}}$ – на кальците с соосажденной твердой фазой.

Mn, Co и Ni одна константа обмена могла описывать сорбцию металла в широком диапазоне pH, концентраций Са и содержания металла на поверхности. Цинк, однако, показал нелинейное поведение сорбции и требовал несколько констант обмена, которые варьировали в зависимости от охвата поверхности.

Для многих металлов (Cd, Mn, Zn, Co и, возможно, Ni) сорбция известковыми почвами была значительно больше, чем в отсутствие кальцита. Таким образом, кальцит является важным сорбентом для металлов [242].

9. КОРРЕЛЯЦИИ СВОЙСТВ СОРБЕНТА И ПАРАМЕТРОВ СОРБЦИИ МЕТАЛЛА

Для определения влияния природы металла и свойств сорбента на процесс поглощения и характер изотермы адсорбции В. Buchter и др. [54] изучили поглощение 15 элементов на 11 образцах различных почв и пород США. Аппроксимируя полученные данные уравнениями изотермы Фрейндлиха (1.5), авторы определили значения параметров K_F и $1/n$ и проанализировали их зависимость от природы элемента и свойств сорбента. Коэффициенты корреляции для статистически значимых отношений даны в табл. 9.1.

$\log K_F$ значимо коррелировал с pH и ЕКО для всех изученных катионов (кроме ртути). Сорбенты с высокими значениями pH и ЕКО удерживали большие количества тяжелых металлов, чем сорбенты с низкими pH и ЕКО. Для катионов наблюдалась значимая отрицательная корреляция между pH и параметром Фрейндлиха $1/n$, тогда как для Cr(VI) (CrO_4^{2-}) отмечена положительная корреляция между этими параметрами. Сильная положительная корреляция получена для свинца с оксидами металлов и ионами гидроксила на поглощающей поверхности.

Сильная отрицательная корреляция между pH и $1/n$ для катионов и сильная положительная корреляция между pH и $1/n$ для Cr позволили построить для этих двух величин уравнения линейной регрессии (рис. 9.1):

$$\text{для Co, Ni, Zn и Cd: } 1/n = 1,24 - 0,0831 \text{ pH,} \quad R = 0,83;$$

$$\text{для Cr:} \quad 1/n = -0,0846 + 0,116 \text{ pH,} \quad R = 0,98.$$

Полученные соотношения можно использовать для оценки значения $1/n$ для почв и пород, по которым отсутствуют данные об удерживании Co, Ni, Zn, Cd или Cr, но известен pH.

Сорбенты с высоким содержанием аморфных оксидов железа, оксидов алюминия и другого аморфного материала удерживали большие количества анионов, чем материалы с низким содержанием этих компонентов. При высоком pH некоторые виды анионов не поглощались сорбентами. Хотя удерживание элемента твердой фазой является результатом многих взаимодействующих процессов, и на него влияют различные факторы, даже в наборе сорбентов с сильно варьирующими характеристиками могут существовать значимые связи между параметрами поглощения и некоторыми свойствами твердой фазы и элемента [54].

Таблица 9.1

Коэффициенты корреляции выбранных свойств сорбента с параметрами Фрейндлиха [54]

Свойство сорбента	Коэффициенты корреляции (r) $\log K_F$ с элементами												
	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Hg	Pb	V	Cr	Mo	B	P	As
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
pH ⁽¹⁾	0,688*	0,622*	0,613*	0,788**	0,666*	н.з. ⁽²⁾	н.з.	н.з.	н.з.	н.з.	н.з.	н.з.	н.з.
ООУ ⁽³⁾	н.з.	н.з.	н.з.	н.з.	н.з.	»	»	»	»	»	0,905*	»	»
ЕКО	0,671*	0,755**	0,755**	0,608*	0,740**	»	»	»	»	»	н.з.	»	»
ОН ⁻	н.з.	н.з.	н.з.	н.з.	н.з.	»	0,907**	»	»	0,804*	»	»	0,642*
MnO ₂	»	»	»	»	»	»	н.з.	»	»	н.з.	»	»	н.з.
Аморфный Fe ₂ O ₃	»	»	»	»	»	»	0,759*	0,689*	0,950**	0,809*	0,982**	0,699*	0,814**
Свободный Fe ₂ O ₃	»	»	»	»	»	»	н.з.	0,654*	н.з.	н.з.	н.з.	н.з.	0,610*
Al ₂ O ₃	»	»	»	»	»	»	0,908**	0,822**	н.з.	0,844*	0,951*	0,777**	0,880**
Песок	»	»	»	»	»	»	н.з.	н.з.	н.з.	н.з.	н.з.	н.з.	н.з.
Ил	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Глина	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Свойство сорбента	Коэффициенты корреляции (r) $1/n$ с элементами:												
	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Hg	Pb	V	Cr	Mo	B	P	As
pH	-0,742**	-0,845**	н.з.	-0,859**	-0,942**	н.з.	н.з.	н.з.	0,984**	н.з.	н.з.	н.з.	н.з.
ООУ	0,724*	н.з.	н.з.	н.з.	н.з.	»	»	»	н.з.	»	»	»	»

Окончание табл. 9.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
ЕКО	н.з.	н.з.	0,750**	н.з.	н.з.	0,722*	н.з.	н.з.	н.з.	н.з.	н.з.	н.з.	н.з.
ОН ⁻	»	»	н.з.	н.з.	н.з.	н.з.	0,970**	0,876**	»	»	»	»	0,854**
MnO ₂	»	»	»	»	»	»	н.з.	н.з.	»	»	»	»	н.з.
Аморфный Fe ₂ O ₃	»	»	»	»	»	»	0,849**	0,637*	»	»	»	»	0,821**
Свободный Fe ₂ O ₃	»	»	»	»	»	»	н.з.	н.з.	»	»	»	»	н.з.
Al ₂ O ₃	»	»	»	»	»	»	0,973**	0,840**	»	»	»	»	0,915**
Песок	»	»	»	»	»	»	н.з.	н.з.	»	0,956 ²	»	»	
Ил	»	»	»	»	»	»	»	»	»	н.з.	»	»	н.з.
Глина	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	-0,975**	»	»

⁽¹⁾ В суспензии почва / вода 1 : 1.

⁽²⁾ н.з. – незначимо; * и ** указывают значимость на уровне 0,05 и 0,01 соответственно (см. табл. 1.2).

⁽³⁾ ООУ – общий органический углерод.

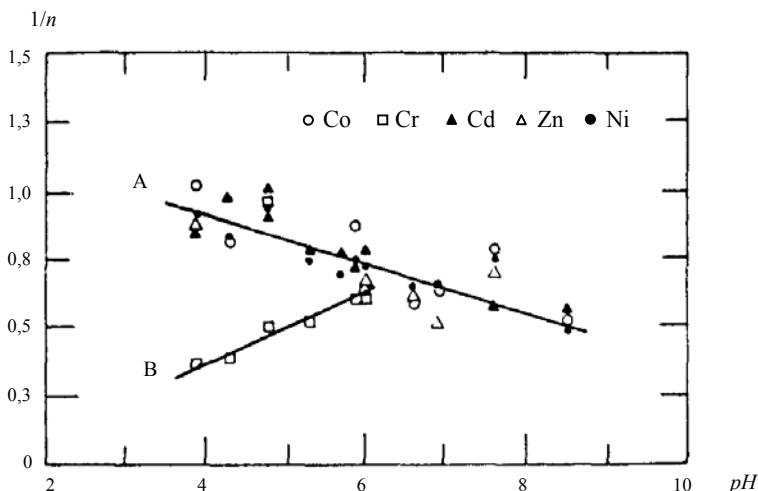


Рис. 9.1. Корреляция между pH почвы и значениями $1/n$ [54];

A – линия регрессии для Co, B – для Cr

В работе [193] проведен корреляционный анализ более широкого набора данных ($n = 174$, почвы и породы из 9 штатов США, Дании, Испании и Израиля, включая 11 образцов из [54]) по значениям коэффициента распределения кадмия, K_d , для установления его связей со свойствами твердой фазы. Исследованы системы со следующими характеристиками:

- природные почвы и породы (а не чистые минеральные фазы);
- низкая ионная сила растворов ($< 0,1 M$);
- pH между 4 и 10;
- концентрации кадмия в растворе $< 10^{-5} M$;
- низкие концентрации гумусовых веществ ($< 5 \text{ мг л}^{-1}$);
- отсутствие синтетических органических хелатов (типа ЭДТА).

В анализ корреляций были включены следующие свойства твердой фазы: содержание глины, pH, ЕКО, содержание общего органического углерода и концентрация растворенного кадмия. Выбор этих параметров базировался на доступности данных и априорных предположениях, что параметр может влиять на значения K_d кадмия. Результаты анализа корреляций значений K_d и $\log(K_d)$ с параметрами сорбента представлены в табл. 9.2.

Как видно из табл. 9.2, наибольший коэффициент корреляции – между $\log K_d$ и pH при уровне значимости 0,001. Получено уравнение регрессии

$$\log K_d = -0,55 + 0,45 \text{ pH}, \quad R = 0,75.$$

Повысить этот коэффициент корреляции (R) с помощью дополнительных переменных, т. е. используя множественную регрессию, не удалось.

Т а б л и ц а 9.2

Коэффициенты корреляции (r) свойств сорбента и K_d Cd [193]

Переменная	K_d Cd	$\log (K_d)$	Содержание глины	pH	ЕКО	ООУ	Содержание Cd
K_d Cd	1						
$\log (K_d)$	0,69	1					
Содержание глины	-0,04	0,03	1				
pH	0,50	0,75	0,06	1			
ЕКО	0,40	0,41	0,62	0,35	1		
ООУ	0,20	0,06	0,13	-0,39	0,27	1	
Содержание Cd	-0,02	-0,10	-0,39	0,22	-0,03	-0,09	1
Содержание оксидов Fe	0,18	0,11	-0,06	0,16	0,19	0,18	0,01

Установлено, что при любом заданном pH диапазон значений K_d кадмия мог варьировать на 2 порядка и более (табл. 9.3).

Можно сделать вывод, что при таком большом количестве ($n = 174$) и разнообразии рассмотренных природных сорбентов трудно ожидать значимых корреляций их сорбционных характеристик с другими свойствами, поскольку эксперименты и анализы проводились разными авторами в различных условиях, где под влиянием многих факторов могли действовать различные механизмы сорбции. Отметим, что, как показано выше, при меньшей выборке ($n = 11$, из 7 штатов США [54]) и в единой серии экспериментов удалось выявить некоторые значимые корреляции. Известно, что использование метода множественной регрессии должно ограничиваться ситуациями, когда выборка достаточно однородна, и все независимые переменные показывают линейные отношения с зависимой переменной. Повидимому, корреляционный анализ адсорбции, выявляющий только линейные связи, может даже в одном эксперименте дать значимый результат лишь в том случае, когда во всех исследуемых сорбентах в рассматриваемом диапазоне параметров происходят, в основном, сходные процессы.

Т а б л и ц а 9.3

Справочная таблица для оценки диапазона значений K_d Cd по pH [193]

K_d , мл г ⁻¹ \ pH	3–5	5–8	8–10
Минимум	1	8	50
Максимум	130	4 000	12 600

10. ВЛИЯНИЕ НАГРУЗКИ МЕТАЛЛА НА ЕГО СОРБЦИЮ

При рассмотрении условий адсорбции металлов и сравнении результатов для разных систем важно учитывать степень нагрузки металла. При высоких концентрациях в равновесном растворе адсорбция металлов происходит как на самых специфических участках, так и на многочисленных неспецифических (катионообменных) участках. При низких уровнях нагрузки металла в ходе адсорбции могут быть заняты только наиболее специфические участки (комплексобразование с компонентами почвы и органическими и неорганическими лигандами на поглощающей поверхности и т. п.). Так происходит до тех пор, пока активность иона металла в растворе не станет достаточно высокой, чтобы эффективно конкурировать за катионообменные места. Это объясняет большую избирательность сорбента, которая отмечалась при низких уровнях нагрузки металлов для глин и других твердых компонентов почв и пород, а также для необработанных почв [21, 128].

Изучение влияния различных концентраций металла на его адсорбцию проведено L.L. Hendrickson и R.B. Corey на примере кадмия для образцов почв, перенасыщенных кальцием [128]. Авторы рассчитали коэффициенты селективности для адсорбции Cd насыщенными Ca почвами, суспендированными в растворах CaCl_2 , откорректировав эти коэффициенты с учетом комплексобразования хлоридных комплексов кадмия (табл. 10.1):

$$K_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{Cd}} = \frac{(\text{Ca}^{2+})}{(\text{Cd}^{2+})} \cdot \frac{\text{Cd}_{\text{ад}}}{\text{Ca}_{\text{ад}}},$$

где $\text{Cd}_{\text{ад}}$ – адсорбированный кадмий, рассчитанный по разности концентраций кадмия в исходном и равновесном растворах; $\text{Ca}_{\text{ад}}$ – адсорбированный кальций; () – активность металла.

При десятикратном уменьшении нагрузки металла коэффициент селективности возрастал также примерно в десять раз.

Как видно из табл. 10.1, с уменьшением исходного содержания кадмия в растворе коэффициент конкурентной селективности возрастал для всех почв и в большей степени для илистого суглинка Yolo с высоким содержанием органического вещества, которое проявляло значительную способность связывать металл в комплексные соединения и занимать более специфические участки, снижая конкурентную способность кадмия.

Т а б л и ц а 10.1

Равновесные концентрации Cd и коэффициенты селективности для Cd, адсорбированного на насыщенных Ca почвах ⁽¹⁾ [128]

Исходные концентрации		Равновесные концентрации					
		Почва Cесil песчаный суглинок pH 4,3		Почва Winsum глинистый суглинок pH 6,8		Почва Yolo илистый суглинок pH 6,7	
Cd, мкЭКВ л ⁻¹	Ca, мЭКВ л ⁻¹	Cd ²⁺ , мкЭКВ л ⁻¹	K _{Ca} ^{Cd}	Cd ²⁺ , мкЭКВ л ⁻¹	K _{Ca} ^{Cd}	Cd ²⁺ , мкЭКВ л ⁻¹	K _{Ca} ^{Cd}
173	5	27	3,8	3,0	28	3,3	25
	15	30	7,0	11	22	6,9	33
	30	37	8,0	15	27	13	31
	50	35	10	16	35	17	33
85	5	15	2,8	1,8	24	1,1	37
	15	16	6,0	3,5	30	3,2	36
	30	17	9,1	5,1	39	5,1	41
	50	17	12	6,7	42	6,4	51
44	5	5,4	3,5	1,0	20	0,52	44
	15	7,4	6,2	1,6	36	1,2	53
	30	7,9	10	2,1	50	2,2	55
	50	7,6	13	2,6	57	2,8	66
23	5	2,7	3,8	0,44	23	0,15	80
	15	3,2	8,2	0,58	53	0,53	64
	30	3,7	12	0,83	69	0,91	67
	50	3,7	16	1,0	79	1,2	79

⁽¹⁾ В суспензии почва / раствор CaCl₂ с концентрациями от 5 до 50 мЭКВ л⁻¹.

Почва Cесil показала значительно меньшую селективность для Cd. Это вероятно связано с существенно более низким значением pH (4,3) и с конкуренцией ионов водорода с металлом за катионообменные адсорбционные места. Таким образом, почва Cесil проявляла меньшую селективность при относительно высокой нагрузке Cd (отношение Ca / Cd в этой почве не превышало 10⁴).

Данные табл. 10.1 демонстрируют увеличение значений коэффициентов конкурентной селективности при снижении следовой концентрации металла относительно катиона Ca²⁺. При выравнивании концентраций кад-

мия и кальция значение коэффициента селективности K_{Ca}^{Cd} приближается к значению для менее селективных лигандов. Когда отношение Ca / Cd возрастает в направлении более реалистичного значения для почвенного раствора (около 10^6), K_{Ca}^{Cd} возрастает до максимума (≈ 1000), но остается ниже, чем для более селективного лиганда.

Для уровня кадмия 19 мкг л^{-1} во всех трех изученных почвах K_{Ca}^{Cd} составлял около 80. При более реальном для природных систем соотношении концентраций кальция и кадмия – $Ca / Cd = 10^6$ (концентрации $Ca^{2+} = 10^{-2} \text{ М}$ и $Cd^{2+} = 10^{-8} \text{ М}$) коэффициент селективности K_{Ca}^{Cd} для иллита был равен примерно 800 при pH 7,8 [128].

Для уточнения характера зависимости коэффициента селективности от нагрузки металла были рассмотрены данные по адсорбции кадмия, полученные в других условиях для различных почв, в том числе в равновесном растворе $CaCl_2$ и в его отсутствие. Данные по каждой почве представили графически в виде зависимости коэффициента распределения, K_d , от содержания адсорбированного кадмия в твердой фазе. В соответствии с уравнением Ленгмюра в форме 1.9

$$K_d = K_L (Q_{\max} - q),$$

т. е. K_d линейно зависит от q , а энергия связи, K_L , постоянна и соответствует отрицательному наклону графика. Однако рассмотренные данные продемонстрировали существенную нелинейность, т. е. зависимость энергии связи от уровня адсорбированного металла в системе. При высоких уровнях Cd все почвы показывали небольшое родство к кадмию, но когда содержание адсорбированного металла становилось меньше 2000 мкг г^{-1} , при его дальнейшем снижении значение K_L во всех случаях резко возрастало, например до $2,5 \text{ мл мкг}^{-1}$ для $Cd_{ад}$ между 100 и 200 мкг г^{-1} и до более 100 мл мкг^{-1} для $Cd_{ад}$ ниже 50 мкг г^{-1} .

Авторы [128] показали, что «константа» Ленгмюра (K_L) отличается от коэффициента селективности (K_{Ca}^{Cd}) только активностью конкурирующих ионов: $K_{Ca}^{Cd} = K_L \cdot (Ca^{2+})$. При соотношении концентраций кальция и кадмия, характерном для природных систем, содержание кадмия не влияет на активность кальция; следовательно, коэффициент селективности также существенно зависит от нагрузки Cd . Значения коэффициентов селективности носят условный характер, поскольку проявляют существенную зависимость от соотношения следовых концентраций металлов и концентрации конкурирующих ионов.

Переоценка существующих данных по адсорбции Cd и других следовых металлов компонентами почвы подтверждает, по мнению авторов [128], условный характер публиковавшихся ранее значений селективности. Данные демонстрируют существенное увеличение определенных значений селективности, когда концентрации следовых металлов снижаются относительно концентрации других конкурирующих катионов. Эта зависи-

мость от относительных концентраций металлов, очевидно, обусловлена гетерогенным составом комплексующих участков в большинстве почвенных систем и конкуренцией различных катионов, присутствующих на этих участках. Значения селективности, полученные в условиях, когда металл занял часть многочисленных неспецифических участков, обязательно будут ниже значений, полученных, когда металлы заняли только наиболее специфические участки.

К сожалению, большинство предыдущих исследований проводилось с использованием нереалистично высоких концентраций металлов с недостаточным вниманием к концентрации и составу конкурирующих катионов. Как таковые опубликованные значения селективности существенно недооценивали сродство компонентов почвы при реальных следовых уровнях содержания металлов. Это, вероятно, объясняет существующее несоответствие между прогнозами поведения металла на основе этих экспериментальных значений селективности и распределением металла, фактически наблюдаемым в природных системах [128].

При изучении влияния нагрузки металла на его адсорбцию другими поглотителями С.А. Мечковский и др. также показали, что коэффициент распределения зависит от концентрации металла в подвижной фазе и уменьшается с ростом нагрузки [20]. Отмечено резкое возрастание коэффициентов распределения ионов металлов с уменьшением их концентрации в подвижной фазе (изотерма Фрейндлиха), аналогично результатам [128].

Для многих адсорбентов, типа органических ионообменников, коэффициент распределения постоянен в широком диапазоне концентрации и уменьшается, только когда нагрузка металла превышает 10% обменной емкости [82]. Для других поглотителей диапазон постоянства K_d (т. е. линейности изотермы q от c) был меньше. В любом случае, степень нагрузки металла важна при сравнении коэффициентов распределения между системами с различной концентрацией соли, различным значением pH и т. д. Сравнение правомерно только при одинаковой нагрузке во всех образцах. Поскольку при использовании метода серии равновесий трудно регулировать нагрузку в диапазоне нелинейности изотермы адсорбции, удобно проводить сравнения в низком диапазоне нагрузки металла, когда коэффициент распределения постоянный. Так, в экспериментах на монтмориллоните коэффициенты распределения Cd и Co были постоянными только при содержании металлов порядка 10^{-3} моль кг^{-1} и уменьшались при более высоких нагрузках. При pH 6,5 коэффициенты распределения Co и Cd снижались при содержании выше 10^{-4} моль кг^{-1} [82].

11. МИГРАЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ИНФИЛЬТРУЮЩИМИСЯ ВОДАМИ

Тяжелые металлы, поступившие в почву в результате удобрения осадком сточных вод, с фильтратом свалок твердых отходов или с атмосферными выпадениями, могут мигрировать в подземные и поверхностные воды. Мобильность тяжелых металлов в почвах и породах зоны аэрации зависит от их концентрации, химической формы и растворимости. Комплексование металлов органическими лигандами – один из механизмов, определяющих подвижность металлов.

Полевые исследования [155, 222], а также лабораторные эксперименты с колонками почв, обработанных осадком сточных вод [100, 199], зафиксировали быструю миграцию значительных концентраций некоторых металлов, включая цинк, медь, хром и кадмий. В ОСВ отдельные элементы, особенно амфотерные, типа молибдена, селена и мышьяка, часто находясь в растворимых формах [163, 172, 213], так что существенная их доля может быстро удаляться из поверхностных слоев почвы. Найдены корреляции между уровнем растворенного органического вещества и концентрациями Hg, As, Cu, Cd, Zn и Cr в фильтратах [58, 144, 170]. Подобно этому РОВ из животноводческих удобрений способно растворять и связывать металлы типа Cu и Cd [138].

В более ранних исследованиях на основе расчетов химического состава почв полагали, что Cd^{2+} и Zn^{2+} слабо комплексуются РОВ. Однако впоследствии было показано, что в удобренных осадком почвах существенная доля растворенного Cd может быть закомплексована [119, 127]. При низких уровнях концентраций металлы фактически занимают различные селективные участки [141, 146]. Тот факт, что повышение pH почвы может увеличить концентрацию растворенного Cd и других металлов в загрязненных почвах [50, 94], означает, что в этом случае формировались растворимые металлорганические комплексы.

Рассчитаны или определены экспериментально константы устойчивости комплексов двухвалентных металлов (Ni, Cu, Zn, Cd и Pb) с фульвокислотой, экстрагированной из осадка сточных вод (табл. 11.1) [225]. Эти значения отражают тенденцию стабильности металлорганических комплексов в ОСВ согласно ряду $Pb > Cu > Ni > Zn > Cd$.

Эксперименты, проведенные в почвах, удобренных осадком сточных вод, свидетельствовали о потере внесенных тяжелых металлов [44, 77, 238].

Т а б л и ц а 11.1

Условные константы устойчивости комплексов металла
с фульвокислотой, экстрагированной из осадка сточных вод⁽¹⁾ [225]

Катион металла	$\log K_{\text{уст1}}$	$\log K_{\text{уст2}}$
Mg^{2+}	2,71	0,69
Ca^{2+}	$3,12 \pm 0,10$	1,23
Mn^{2+}	3,93	2,23
Fe^{2+}	3,96	2,28
Ni^{2+}	3,81	2,08
Cu^{2+}	$3,88 \pm 0,11$	$2,11 \pm 0,05$
Zn^{2+}	3,54	1,74
Cd^{2+}	$3,04 \pm 0,10$	$2,27 \pm 0,01$
Pb^{2+}	$4,22 \pm 0,04$	$2,62 \pm 0,02$

⁽¹⁾ Значения с указанием точности получены экспериментально, остальные значения расчетные.

Авторы [61, 62, 222] сообщили о потере Cd, Cu, Pb и Zn спустя 4 года после окончания применения ОСВ и установили, что часть общего количества металлов, внесенных с жидким осадком, быстро мигрировала глубже 120 см. Намного бóльшие потери отмечались для селена после 10 лет применения ОСВ, хотя неясно, было это вызвано инфильтрацией или испарением [163].

Многие металлы, поступившие в почву, могут мигрировать в форме органического комплекса (растворенного или коллоидного). Растворенное или коллоидное органическое вещество, поступающее из ОСВ или отходов животноводства, способно перевести в раствор металлы, адсорбированные почвой или частицами осадка [67, 74, 108]. В этих условиях особенно устойчивы растворимые комплексы Cu, что позволяет меди мигрировать в более глубокие слои почвы [74]. В результате миграции из смеси «почва – ОСВ» в подземных водах могут сформироваться высокие концентрации токсичных металлов [171].

Потери тяжелых металлов с удобренных полевых участков и загрязнение соседних контрольных участков за продолжительные периоды времени – обычное явление. В некоторых случаях это можно объяснить боковым перемещением почвы в результате многократной вспашки. Утверждение, что металлы в почвах не мигрируют в низлежащие слои, обычно базируется на отсутствии заметного увеличения их общего количества в более глубоких слоях почвы. Следует признать, что поток через трещины, корневые каналы, ходы червей и другие весьма благоприятные пути ми-

грации, а также присутствие растворимых закомплексованных форм металла могут создать условия для его значительной миграции без заметного увеличения *среднего* содержания металла в более глубоких слоях почвы.

Помимо этого, использование определенных в лабораторных условиях коэффициентов распределения, K_d , для расчета адсорбции металла удобренными осадком почвами приводило к *завышенной* оценке удерживания металла по сравнению с натурными условиями [171].

С целью установить возможную миграцию тяжелых металлов с инфильтрующимися водами из почв, удобренных ОСВ, S. Gao и др. [102] изучили адсорбцию Cd, Cu, Ni, Zn, Pb и Cr после применения осадка муниципальных сточных вод на девяти участках в штате Калифорния (США); характеристики почв представлены в табл. 11.2. Образцы почв обрабатывали надосадочной жидкостью из бассейна для накопления ОСВ. Содержание большинства металлов, адсорбированных твердой фазой, линейно коррелировало с концентрацией в растворе в диапазоне 0–50 мкМ. Линейность отношения, возможно, обусловлена низкими диапазонами концентраций металлов.

Была обнаружена значимая связь между коэффициентом распределения и содержанием почвенного органического углерода для Ni, Cd, Cu и Pb при pH 4,5 и для Ni, Cd, Cu и Zn при pH 6,5 (табл. 11.3). Такую корреляцию можно объяснить формированием металлорганических комплексов [102].

Чтобы оценить устойчивость комплексных соединений металлов и их вклад в распределение металлов между твердой фазой и почвенным раствором после обработки надосадочной жидкостью ОСВ, авторы [102] провели расчеты по программе MINTEQA2 при pH 4,5 и 6,5 и оценили связывающую способность РОВ для металлов. Доля металлов, закомплексованных РОВ, в почвенном растворе составила приблизительно: для Pb – 54%, Cu – 54%, Zn – 6%, Ni – 4% и Cd – 3% при pH 4,5 и Cu – 69%, Pb – 63% – Zn 15%, Ni – 10% и Cd – 7% при pH 6,5, что примерно соответствовало последовательности коэффициентов распределения ($Pb \approx Cu > Zn > Ni \approx Cd$) (табл. 11.4).

При изменении pH от 4,5 до 6,5 содержание свободных ионов металлов уменьшалось, а количество комплексов металлов с РОВ возрастало. Количество комплексов металлов с ацетат-ионом также увеличилось при pH 6,5 по сравнению с pH 4,5, тогда как образование гидроксоформ металлов практически не происходило. Растворенная органическая материя из надосадочной жидкости ОСВ может адсорбироваться и распределяться в твердой фазе и достигать устойчивого состояния в почве за несколько часов [71]. В этом случае в процессе поглощения металлов адсорбция растворимых металлорганических комплексов может быть доминирующей. Вероятно, когда органическая фаза станет насыщенной металлами, их сорбция будет в большей степени связана с другими фазами. Почвенная органическая материя, по-видимому, имеет более высокое сродство к металлам, чем минеральные фазы почвы. Адсорбция металлов *при низких концентрациях* часто связана с почвенным ОБ [102].

Т а б л и ц а 11.2

Некоторые химические и физические свойства изученных почв [102]

Почва	Глубина, см	рН ⁽¹⁾	Органический С, г кг ⁻¹	Соотношение размеров частиц, %			УПП, м ² г ⁻¹	ЕКО, смоль(+) кг ⁻¹	Минералогия ⁽²⁾			Некристаллические, г кг ⁻¹		Кристаллические, г кг ⁻¹	
				песок	ил	глина			сметтит / вермикулит	каолинит	слюда	Fe	Al	Fe	Al
ТР19	152–183	7,5	5,5	28	30	42	88,8	29,0	+	++	++	3,1	1,7	21,5	3,1
ТР21	183–214	7,9	2,6	15	26	58	112,3	22,0	+++	+	+	0,6	1,4	10,2	1,8
ТР21	244–274	7,6	22,7	20	43	37	164,7	29,2	+++	+	+	1,7	2,3	6,4	1,8
ТР22В	61–76	5,6	5,1	26	28	47	93,2	22,6	+++	–	+	3,5	1,9	20,4	3,2
ТР24	15–76	7,3	10,8	30	30	40	101,6	25,7	+++	++	+	1,0	1,1	9,1	1,8
ТР24	122–152	7,2	2,2	26	64	10	109,4	24,2	+++	++	+	2,7	1,9	8,1	2,9
ТР26	122–152	8,4	19,9	16	29	55	119,5	27,1	+++	+	+	0,3	1,1	3,9	1,3
ТР27	61–91	6,9	2,6	28	22	50	106,4	21,5	+++	+	+	1,5	1,5	20,2	2,8
ТР28	61–91	8,3	6,4	18	30	52	106,2	30,1	+++	++	+	2,7	2,2	12,8	3,1

⁽¹⁾ В суспензии почва / вода 1 : 1.⁽²⁾ +++ много; ++ мало; + следы; – не обнаружено.

Т а б л и ц а 11.3

Значимость коэффициентов корреляции (r) между свойствами почвы
и коэффициентом распределения (K_d) [102]

Свойство K_d	Органический С	УПП	ЕКО	Глина	Некристаллические		Кристаллические	
					Fe	Al	Fe	Al
pH 4,5								
Cr	0,64	0,88**	0,37	−0,21	0,01	0,58	−0,31	−0,25
Ni	0,80**	0,94**	0,55	−0,09	−0,14	0,49	−0,47	−0,40
Cu	0,86**	0,93**	0,54	−0,24	−0,21	0,40	−0,52	−0,48
Zn	0,66	0,42	0,57	−0,23	−0,65	−0,65	−0,61	−0,75*
Cd	0,98**	0,80*	0,60	0,06	−0,49	−0,04	−0,68*	−0,74*
Pb	0,93**	0,68*	0,41	−0,02	−0,48	−0,11	−0,73*	−0,75*
pH 6,5								
Cr	0,45	0,56**	0,44	−0,33	0,19	0,43	0,02	−0,06
Ni	0,77*	0,91**	0,54	−0,10	0,08	0,55	0,42	−0,34
Cu	0,71*	0,87**	0,56	−0,16	0,02	0,64	−0,41	−0,23
Zn	0,89**	0,57	0,21	0,21	−0,47	−0,10	−0,71*	−0,66
Cd	0,89**	0,90**	0,46	−0,04	−0,18	0,40	−0,50	−0,46
Pb	Не оценено из-за малых концентраций Pb в растворе							

* и ** – уровни значимости 0,05 и 0,01 соответственно.

При увеличении pH от 4,5 до 6,5 адсорбция Pb, Cu, Zn, Cd и Ni возрастала, что согласуется с результатами более ранних исследований [153, 206, 208]. Вероятно, это происходит благодаря росту диссоциации функциональных групп в органическом веществе и меньшей конкуренции с ионом H^+ .

Таким образом, как показало исследование [102], в результате обработки почв надосадочной жидкостью ОСВ происходило образование растворимых комплексов металлов с РОВ, насыщение почвы органическим веществом и поглощение металлов твердофазной органической материей, а также конкуренция ионов металлов. Среди всех изученных элементов наименее адсорбируемым металлом был хром: корреляции между сорбцией хрома и содержанием ОВ в почве ни при pH 4,5, ни при 6,5 не было выявлено. Вероятно, это связано с тем, что хром находился в анионной форме, CrO_4^{2-} или $HCrO_4^-$, и заряд аниона совпадал с зарядом поглощающей поверхности: при изменении pH от 4,5 к 6,5 доля CrO_4^{2-} увеличивалась, а $HCrO_4^-$ уменьшалась (табл. 11.4). Адсорбция Cr снижается с ростом pH из-за

Т а б л и ц а 11.4

Содержание форм металлов (%) в почвенном растворе после обработки надосадочной жидкостью ОСВ⁽¹⁾ [102]

Соединение	pH 4,5	pH 6,5	Соединение	pH 4,5	pH 6,5
CrO_4^{-2}	1,3	55,7	Zn^{+2}	85,9	68,5
HCrO_4^-	97,7	41,6	Zn-POB	5,9	14,7
NaCrO_4	< 1,0	2,4	ZnAc(ацетат)	7,9	16,2
Cu^{+2}	31,5	12,8	Cd^{+2}	73,1	54,0
Cu-POB	54,4	68,8	Cd-POB	3,2	7,3
CuAc(ацетат)	13,0	13,5	CdCl^+	7,5	5,5
Cu(OH)_2	< 1,0	1,8	CdAc(ацетат)	15,4	29,3
CuAc_2	1,0	2,7	CdAc_2	< 1,0	3,8
Ni^{+2}	89,9	76,3	Pb^{2+}	15,6	5,8
Ni-POB	3,9	10,3	Pb-POB	53,6	62,6
NiAc(ацетат)	6,0	13,1	PbAc(ацетат)	28,6	27,5
			PbAc_2	1,4	3,5

⁽¹⁾ Исходная концентрация каждого элемента в растворе 50 мкМ.

увеличения отрицательного заряда на твердой фазе. Однако при более низких значениях pH происходит восстановление Cr(VI) до Cr^{3+} , в этой форме хром хорошо поглощается [80, 135, 136].

Наиболее адсорбируемым был свинец, и, как показали расчеты, более 99% Pb относилось к твердой фазе (табл. 11.5) [102].

В кислых средах при pH 4,5 кадмий сорбировался слабо и легко мигрировал с инфильтрующимися водами [102]. Загрязнение кадмием, как одним из самых токсичных элементов, дает наибольшие основания для ограничения применения осадка сточных вод в земледелии из-за относительно высокой подвижности Cd [192].

Проведенное изучение адсорбции тяжелых металлов почвами, обработанными надосадочной жидкостью ОСВ [102], показало, что на величину коэффициентов распределения влияла конкуренция металлов. Сравнение величин K_d (табл. 11.6) для всех девяти образцов почв при одновременном добавлении металлов по 50 мкМ позволило выявить следующую последовательность адсорбции: $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cd} \approx \text{Cr}$ при pH 4,5 и $\text{Pb} > \text{Cu} \approx \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Ni} > \text{Cr}$ при pH 6,5. Pb, Cu и Zn адсорбируются наиболее сильно, а Cd, Ni и CrO_4^- существенно слабее.

Т а б л и ц а 11.5

Среднее значение и стандартное отклонение количества металлов (%), сорбированных почвами ($n = 9$), после обработки надосадочной жидкостью ОСВ⁽¹⁾ [102]

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

⁽¹⁾ Исходная концентрация элемента в растворе 50 мкМ.

Из полученных результатов следует, что в изученных почвах, обработанных надосадочной жидкостью ОСВ, к миграции были склонны Cd, Ni и CrO_4^{2-} .

С увеличением ионной силы сорбция металлов снижается из-за конкуренции за адсорбционные места с основными катионами, присутствующими в растворе, и следовательно, в растворах с более высокой ионной силой возрастает вероятность миграции металлов.

Миграцию Cu, Zn, Sr, Rb, Mo, Cd, As, Cr, Ni, Sb, W, Ag, Hg и Sn на участке, удобренном более 15 лет назад большим количеством сильно известкованного ОСВ (рН 7), исследовали М.В. McBride, В.К. Richards и др. [173, 204]. Результаты химического анализа состава неглубоко залегающих подземных вод показали, что концентрации всех изученных элементов в водах увеличились по сравнению с соседним, контрольным участком. Повышенную миграцию некоторых элементов из этой околонеutralной, тонко текстурированной почвы (илистый жирный суглинок) можно было бы объяснить обменом связанных почвой элементов с компонентами выдержанного осадка. Однако для большинства тяжелых металлов увеличенная миграция была ответом на их высокие нагрузки в почве, чему, вероятно, способствовало повышенное содержание РОВ в фильтрате. Коэффициенты распределения, K_d , в свежеприготовленных смесях «осадок–почва» (для которых использовали архивные образцы осадка, применявшегося 15 лет назад, и почву с контрольного участка), для большинства металлов были ниже, чем значения K_d в выдержанной в поле удобренной почве (табл. 11.7). Это особенно заметно для Cd и Zn, где K_d в смесях

Т а б л и ц а 11.6

Коэффициент распределения (K_d , л г⁻¹) для почв,
обработанных надосадочной жидкостью ОСВ [102]

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

⁽¹⁾ Свойства почв см. в табл. 11.2.

меньше примерно в 15–20 раз. Возможно, причина в том, что из-за высоких исходных уровней РОВ в момент внесения ОСВ в почву относительная растворимость и мобильность Cd и Zn могли быть намного выше, чем в эксперименте со смесями. Концентрации металлов, например, Cu, Zn и Ni, в фильтратах, отобранных на глубине 60 см на удобренном участке, подтверждают, что в период эксперимента вынос элементов был небольшим: порядка 0,003–0,40% общего содержания металла в верхнем слое почвы ежегодно (табл. 11.8) [204]. Эти скорости сопоставимы с опубликованными данными по ежегодным потерям со старых удобренных ОСВ участков в Европе: в пределах 0,04–0,2% для Cd и 0,05–0,4% для Zn [133].

Т а б л и ц а 11.7

Значения K_d (л кг⁻¹)⁽¹⁾ некоторых элементов в смесях почвы с ОСВ
и на удобренном 15 лет назад участке [173]

Элемент	20% ОСВ	50% ОСВ	Удобренный участок
K	69 ± 4	63 ± 8	250
Na	5,3 ± 0,3	6,3 ± 0,8	15
Ca	5,6 ± 0,4	11,8 ± 1,3	120
Mg	35,8 ± 1,5	36,4 ± 1,7	450
P	1500 ± 0	2310 ± 80	1 900
Mn	90 ± 15	85 ± 20	1 300
Cu	221 ± 15	208 ± 10	360
Ni	102 ± 13	65 ± 3	240
Zn	293 ± 75	283 ± 39	4 800
Cr	1240 ± 14	1590 ± 120	7 500
Pb	> 22 000	> 15 000	> 13 000
Cd	139 ± 8	161 ± 7	2 500

⁽¹⁾ K_d рассчитан с использованием содержания экстрагированных 4 М HNO₃ металлов в почве и в смесях почвы с 20% и 50% (вес) ОСВ (± стандартное отклонение).

Т а б л и ц а 11.8

Остаточное содержание металла в почвенном профиле удобренного
участка (глубина 0–50 см) и ежегодный вынос металла [204]

Металл	Содержание металла в почвенном профиле удобренного участка, кг га ⁻¹	Ежегодный вынос с фильтратом, кг га ⁻¹ лет ⁻¹		Доля ежегодного выноса металла с удобренного участка относительно присутствующего металла, %
		Удобренный участок	Контрольный участок	
Ca	31 025	755	170	2,43
Cd	130	0,033	0,005	0,026
Cr	1 770	0,15	0,06	0,008
Cu	1 380	0,57	0,07	0,042
Mg	2 380	184	84	7,72
Ni	213	0,85	0,03	0,40
P	1 3090	1,71	0,26	0,013
Pb	624	0,02	0,04	0,003
Zn	4 590	1,90	0,11	0,041

Необходимо отметить, что для нескольких элементов значение K_d не зависело от доли добавленного ОСВ (см. табл. 11.7), что характерно для адсорбционного поведения, следующего линейной изотерме. Однако для некоторых элементов, особенно для Ca и P, при более высоком содержании осадка K_d увеличивается. Такое поведение подтверждает, что растворимость связана с реакциями осаждения.

Были оценены совокупные потери некоторых элементов из верхнего слоя почвы. Относительные многолетние потери составили от 20 до 80% в ряду Sr, Mo, Sb > Ni, Cd, Cu > Zn, Ag. В целом, для элементов с наименьшими значениями K_d , определенными в свежеработанных почвах (смесях), установлены наибольшие потери. Однако во время эксперимента вынос элементов был слишком мал, чтобы объяснить потери некоторых из них в верхнем слое почвы за прошедшие 15 и более лет после применения ОСВ [173].

На удобренном участке сохранились относительные превышения содержания элементов (особенно Cu, Zn, Sr, Cd, Mo и Ni) в почве и фильтрах. Некоторые элементы присутствовали в очень низких концентрациях и не могли быть количественно определены – Sb, Sn, Tl, Hg. Другие элементы, включая Cr, Sb, W, Ag, Hg и Sn, в результате применения ОСВ увеличили свою подвижность. Концентрации Ag, Hg и Sn в фильтрах были значительно ниже 1 мкг л^{-1} . Высокие уровни фосфата в удобренной осадком почве могли заместить адсорбированный арсенат [72, 178]. Это конкурентное влияние фосфата могло частично отвечать за повышенную концентрацию других растворенных элементов в форме анионов, таких как Mo, W и Sb. С другой стороны, поскольку анионные формы Mo, Sb и As, как известно, соединяются с гумусовым веществом, органическое вещество в фильтрах из удобренной ОСВ почвы могло мобилизовать эти элементы [46, 198].

Концентрации Sr и Rb в почвенном растворе были также существенно выше там, где вносили ОСВ. Известняки характеризуются отношением Ca / Sr в поровом растворе около 600. На удобренном участке это отношение было намного ниже (около 300 по сравнению с ≈ 500 в контрольной почве). Таким образом, повышенная растворимость Sr в удобренной почве, видимо, объясняется более интенсивным вытеснением стронция при высоком содержании кальция во внесенном известкованном осадке. Рубидий, напротив, вытесняет калий в калиевых минералах, и более высокие концентрации этого элемента в почвенном растворе, возможно, не были вызваны непосредственно применением ОСВ, поскольку в нем содержание калия невелико. Содержание Rb в осадке было ниже, чем в почве, хотя возможно, что Rb в ОСВ был более растворимым. Скорее всего, Rb в почве имел природное происхождение, а присутствующие в осадке в большом количестве Ca и Mg могли замещать Rb в растворе путем ионного обмена [173].

Содержание некоторых элементов, обнаруженных в фильтрах, мало различалось на удобренном и контрольном участках.

Отдельные металлы, включая Cu, Zn, Ni и Cd, продолжали постепенно мигрировать из загрязненного верхнего слоя почвы. Несмотря на это, никакого существенного накопления этих металлов не произошло до глубины 1,5 м [204]. Авторы считают, что свободные катионы металла в тонко текстурированной почве при околонеutralном pH не могут далеко мигрировать без переадсорбции. Вероятно, в данном случае высокая миграционная способность металлов объясняется формированием подвижных комплексов. Этот вывод был подтвержден ранее для Cu: фактически вся растворенная Cu в фильтрате была закомплексована [171]. Анализ фильтратов из удобренной ОСВ почвы показал, что большие доли растворенных Zn (70%), Cd (82%) и Cu (90%) присутствуют в форме, отличной от свободных катионов или низкомолекулярных легко диссоциирующих комплексов. Кроме того, концентрации подвижных Cd и Zn возросли вдвое и более после регулирования pH фильтрата (7,0–7,5). Дальнейшее подкисление до pH 4,0 заметно увеличило содержание подвижных форм Cd и Cu, но не Zn. Эти результаты показывают, что подвижные металлы находятся в значительной степени в закомплексованной форме, вероятно, с РОВ [173].

Дефицит металла в профиле почвы обычно связан с инфильтрацией, и в первые годы после внесения удобрений происходит интенсивный вынос металла, существенно ослабевающий через несколько лет. Растворенное и коллоидное органическое вещество, присутствующее в фильтратах, отобранных вскоре после применения ОСВ, является вероятным мобилизующим агентом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное изучение сорбции тяжелых металлов почвами и горными породами подтвердило, что этот процесс в значительной мере зависит от степени дисперсности отложений и их минералогического состава. Наиболее существенную роль играют тонкодисперсные глинистые и железистые минералы, при этом гранулометрическая фракция, более прочно связывающая ионы металлов, обладает меньшей сорбционной емкостью, чем фракция, закрепляющая металл слабее. Сорбционная способность в отношении металлов изменяется в последовательности: супесь > песок тонкозернистый > песок мелкозернистый > песок крупнозернистый.

Прочность связи металла с поглотителем определяется свойствами металла: *электроотрицательностью* и *ионным потенциалом*. Снижение прочности связи в отношении ионов двухвалентных металлов по их ионному потенциалу распределяется по ряду: $Ni > Mg > Cu > Co > Zn > Cd > Sr > Pb$. С другой стороны, более электроотрицательные металлы могут формировать более сильные ковалентные связи с атомом кислорода на любой минеральной поверхности, и последовательность прочности связи на основании электроотрицательности для тех же металлов имеет вид: $Cu > Ni > Co > Pb > Cd > Zn > Mg > Sr$.

Сравнение параметров изотерм *индивидуальной* и *конкурентной сорбции металла* показывает, что присутствие других катионов подавляет сорбцию всех металлов, и только для Pb и Cu конкурентное влияние сказывается в меньшей степени.

Комплексование металлов растворенной формой лигандов, как органических, так и неорганических, может усиливать, ослаблять либо не иметь никакого влияния на адсорбцию металлов. Фактические тенденции зависят от типа и количества сформированных комплексов и от характера поверхности адсорбента. Значительный вклад в миграцию ионов металлов вносит органическое вещество природного происхождения – *гумусовое вещество*, которое малорастворимо в воде и склонно к образованию *коллоидных или взвешенных форм*. Взвешенная форма ГВ эффективно поглощает тяжелые металлы, даже когда первоначальная концентрация ионов металлов мала (мкг л^{-1}). Количество металла, поглощенного взвешенной формой ГВ, снижается в последовательности $Cu \gg Pb > Cd$.

Большие количества органической материи адсорбируются глинистой фракцией, образуя устойчивые комплексы малой растворимости. Во мно-

гих случаях труднорастворимая минеральная фракция может сорбировать более 50% от общего количества органической материи с образованием минералорганических соединений, которые в значительной степени изменяют поглотительные свойства твердой фазы.

В условиях антропогенного загрязнения, связанного с размещением промышленных и бытовых отходов, в почвы и горные породы с фильтратом поступают значительные количества органических соединений и продуктов их деградации. В этих условиях растворенная органическая материя может адсорбироваться твердой фазой с образованием новой поглощающей поверхности, которая в состоянии увеличить адсорбцию металлов. Кроме того, органическое вещество фильтрата отходов связывает металлы в комплексные соединения и изменяет их подвижность в зависимости от прочности образующихся комплексов.

Наблюдаемое увеличение адсорбции металлов в различных почвах, смешанных с *осадком сточных вод*, согласуется с последовательностью возрастания констант гидролиза этих металлов. Преобладающий механизм поглощения в этих условиях – формирование продуктов гидролиза металлов и затем их сорбция. Во всех случаях более высокую сорбционную способность проявляли Pb и Cu, за ними следовали Zn, Ni или Cd. Увеличение содержания металлов в фильтрате усиливало их конкуренцию за обменные участки. Прогноз последовательности адсорбции металлов при их совместном присутствии на основе значений коэффициента распределения, K_d , дал следующий ряд: $Pb > Cu > Zn > Ni > Cd$, который полностью соответствовал ряду констант гидролиза $Pb(7,8) > Cu(8,0) > Zn(9,0) > Ni(9,9) > Cd(10,1)$, а также последовательности первых констант устойчивости металлоорганических комплексов в осадке сточных вод. При высоких концентрациях металлов в фильтрате коэффициенты распределения заметно уменьшались почти до значений в необработанных почвах, и влияние обработки почвы было минимальным. В этом случае происходило увеличение миграции металлов с инфильтрующимися потоками до подземных вод. В почвах, обработанных осадком сточных вод, увеличивается возможность миграции металлов из-за конкуренции с другими, постоянно присутствующими катионами, такими как кальций и магний, за адсорбционные места растворимых лигандов.

Обобщение многочисленных исследований US EPA [34] позволило провести сравнение коэффициентов распределения металлов в системах «твердая фаза – раствор» для почв, осадочных пород и суспензий, а также в системе «свалочные отходы – фильтрат». Исследователи указывают на сходство в поведении одного и того же металла в различных средах. Отклонение может быть обусловлено присутствием в отходах специфических для отдельных металлов комплексообразующих агентов. Обобщенные на основании литературных данных коэффициенты распределения металлов, $\log K_d$, в системе «почва – почвенный раствор» показаны в табл. 1. Значения в таблице получены либо непосредственно из набора исходных или откорректированных

Т а б л и ц а 1

Обобщенные коэффициенты распределения металлов, $\log K_d$ (л кг⁻¹), в системе «почва – почвенный раствор» [34]

Металл	Среднее	Стандартное отклонение	Min	Max	Распределение (принято) ⁽¹⁾	Достоверность ⁽²⁾	Комментарии
1	2	3	4	5	6	7	8
Ag(I)	2,6	0,8	1,0	4,5	логнорм.	1	По литературным данным (необработанные данные, $n = 21$)
As ⁽³⁾	3,2	0,7	0,3	4,3	(логнорм.)	2	По литературным данным (необработанные данные, $n = 21$); окислительное состояние обычно не указано
Ba(II)	2,0 ⁽⁴⁾	0,7	0,7	3,4	(логнорм.)	2	Для среднего значения взята K_d для суспензии по уравнению регрессии
Be(II)	2,2	1,0	1,7	4,1	(логнорм.)	3	»
Cd(II)	2,7	0,8	0,1	5,0	логнорм.	1	По литературным данным (данные отредактированы, $n = 37$)
Co(II)	2,1	1,2	-1,2	4,1	логнорм.	1	По литературным данным (необработанные данные, $n = 11$)
Cr(III)	3,8	0,4	1,0	4,7	логнорм.	2	По литературным данным (необработанные данные, $n = 22$)
Cr(VI)	0,8	0,8	-0,7	3,3	(логнорм.)	2	По литературным данным (необработанные данные, $n = 24$)
Cu(II)	2,5	0,6	0,1	3,6	логнорм.	1	По литературным данным (необработанные данные, $n = 20$)
Hg(II)	3,6	0,7	2,2	5,8	логнорм.	1	По литературным данным (необработанные данные, $n = 17$)
MeHg	2,7	0,6	1,3	4,8	логнорм.	2	По литературным данным (необработанные данные, $n = 11$)
Mo(VI)	1,3	0,6	-0,4	2,7	(логнорм.)	3	По литературным данным (необработанные данные, $n = 5$); окислительное состояние указано не всегда
Ni(II)	2,9	0,5	1,0	3,8	логнорм.	1	По литературным данным (необработанные данные, $n = 19$)
Pb(II)	3,7	1,2	0,7	5,0	(логнорм.)	2	По литературным данным (данные отредактированы, $n = 31$)
Sb ⁽⁵⁾	2,3	1,1	0,1	2,7	(логнорм.)	4	По литературным данным (среднее получено по сообщенным средним значениям, $n = 5$)

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8
Se(IV) ⁽⁶⁾	1,3	0,4	−0,3	2,4	(логнорм.)	2	По литературным данным (данные отредактированы, $n = 11$)
Se(VI)	−0,2	1,1	−2,0	2,0	(логнорм.)	4	Среднее оценено по результатам расчета MINTEQA2; min и max – гипотетические
Sn(II)	2,7	0,7	2,1	4,0	(логнорм.)	3	По литературным данным
Tl(I)	0,5	0,9	−1,2	1,5	(логнорм.)	4	Оценено по результатам расчета MINTEQA2
V(V)	1,7	1,5	0,5	2,5	(логнорм.)	4	Среднее, min и max получены из K_d для суспензии по уравнению регрессии
Zn(II)	2,7	1,0	−1,0	5,0	(логнорм.)	1	По литературным данным (необработанные данные, $n = 21$)

⁽¹⁾ Скобки означают, что данных недостаточно, чтобы установить распределение, но было принято логнормальное распределение.

⁽²⁾ Экспертная оценка уровня достоверности: 1 – наибольший, 4 – наименьший.

⁽³⁾ Опубликованные данные для As не позволяют различить As(III) и As(V). По-видимому, эта величина относится и к тому, и к другому состоянию.

⁽⁴⁾ Курсив означает величину, полученную по уравнению регрессии или из расчетов по программе MINTEQA2.

⁽⁵⁾ Опубликованные данные для Sb редки и не позволяют различить Sb(III) и Sb(V).

⁽⁶⁾ Данные распределены нормально, а не логнормально. Но объем выборки мал, и данные недостаточно репрезентативны.

данных (n – число значений), либо по уравнениям регрессии или путем расчетов по программе MINTEQA2. Авторы [34] указывают, что в каждом случае приведенные значения K_d соответствовали pH почвенной среды. Аномально высокие значения максимальных коэффициентов распределения позволяют сделать предположение о том, что авторы учитывали процесс поглощения в целом, не выделяя процесс адсорбции.

Коэффициенты распределения в системе отходы–фильтрат приведены в табл. 2.

Авторы [34] построили уравнение регрессии для прогноза K_d металлов в свалочных отходах по значениям K_d в почвах, предполагая, что распределение металла в свалочных отходах более всего сходно с его поведением в почвах по сравнению с другими средами (осадочными породами и суспензиями). Кроме того, свалки обычно покрыты почвой для формирования нового почвенного слоя. Уравнение регрессии имеет вид:

$$\log K_{d, \text{отходы}} = 0,7 \log K_{d, \text{почва}} + 0,3, \quad R^2 = 0,4.$$

Т а б л и ц а 2

Эффективные⁽¹⁾ коэффициенты распределения, $\log K_d$ (л кг⁻¹),
металлов в системе отходы–фильтрат [34]

Металл	n	Среднее	Диапазон
As	11	2,8	1,0–5,1
Ba	7	3,0	1,8–3,7
Be	2	2,8	2,7–6,8
Cd	31	1,3	0–3,9
Co	6	2,8	1,6–3,8
Cr(III)	27	3,0	0,6–6,2
Cr(VI)	6	4,1	2,2–6,2
Cu	16	3,3	2,0–5,1
Hg	8	3,1	1,7–4,4
Ni	12	2,3	1,3–4,7
Pb	31	2,7	0,0–4,9
Sb	4	2,7	1,7–3,2
V	4	2,9	2,7–3,1
Zn	23	2,6	1,2–4,7

⁽¹⁾ Коэффициенты названы эффективными, поскольку они определялись как отношение содержания металла в твердой и жидкой фазах не обязательно при достижении равновесия.

Уравнение имеет довольно низкий коэффициент корреляции, объясняя только 40% изменчивости $\log K_{d, \text{отходы}}$. Следовательно, прогноз на этой основе коэффициента распределения металла в отходах будет содержать существенную неопределенность.

Значения коэффициентов распределения в отходах, рассчитанные по программе MINTEQA2, представлены в табл. 3. Эти результаты не имеют статистической значимости; в лучшем случае они указывают возможные границы средних значений, поскольку чувствительны к изменениям нескольких плохо определенных параметров, особенно к концентрации сорбентов.

Т а б л и ц а 3

Оценка диапазона изменений $\log K_d$ (л кг⁻¹) в твердых бытовых отходах для отдельных металлов по программе MINTEQA2 [34]

Металл	Оценка $\log K_d$ (л кг ⁻¹) ⁽¹⁾	
	ТБО в стадии ацетогенеза	ТБО в стадии метаногенеза
Be	0,8–3,9	3,3–4,4
Cd	–0,3–0,0	0,6–1,7
Co	0,2–0,3	0,9–1,8
Cr (III)	1,1–3,5	3,8–4,8
Cu	1,1–1,9	2,0–2,5
Ni	0,2–0,4	1,1–1,9
Pb	1,7–2,7	3,3–4,2
Zn	0,4–0,7	1,5–2,1

⁽¹⁾ В предположении, что 1 л фильтрата приходится на 5 кг свалочного материала.

Проведенное исследование показало, что процесс сорбции металлов почвами и породами невозможно представить однозначно для различных сред и условий. Это совокупность взаимно влияющих или взаимоисключающих индивидуальных процессов, которые нужно рассматривать с учетом всех факторов.

Представленные в настоящем обзоре характеристики процессов поглощения металлов можно использовать в прогнозных целях или в модельных исследованиях только при аналогичных условиях системы «металл – раствор – сорбент».

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеева, Т. В. Связь между минералогическим составом и свойствами поверхности почв / Т. В. Алексеева, А. О. Алексеев, З. Соколовска, М. Хайнос // Почвоведение. – 1999. – № 5. – С. 604–613.
2. Ахтырцев, Б. П. Состав гумуса и сорбционные свойства почв гумидных лесных ландшафтов надпойменных террас типичной лесостепи / Б. П. Ахтырцев, Л. А. Алаева, Л. А. Яблонских [и др.] // Сорбц. и хроматограф. процессы. – 2005. – Т. 5, № 1. – С. 10–22.
3. Бабейова, Н. О. Влияние органических и неорганических веществ на движение тяжелых металлов в почве : обзор / Н. О. Бабейова, О. Л. Главати, Л. О. Главати // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2000. – № 6. – С. 38–49.
4. Варшал, Г. М. Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействия с ионами металлов / Г. М. Варшал, И. Я. Кошечева, И. С. Сироткина [и др.] // Геохимия. – 1979. – № 4. – С. 598–608.
5. Варшал, Г. М. Изучение, разделение и определение сосуществующих форм соединений железа (II) и железа (III) в поверхностных водах / Г. М. Варшал, Л. Н. Инцикирвели // Химический анализ морских осадков. – М. : Наука, 1980. – С. 139–150.
6. Варшал, Г. М. Моделирование равновесий в растворах фульвокислот природных вод / Г. М. Варшал, А. А. Бугаевский, Ю. В. Холин [и др.] // Химия и технология воды. – 1990. – Т. 12, № 11. – С. 979–986.
7. Варшал, Г. М. Формы миграции фульвокислот и металлов в природных водах : автореф. дис. ... д-ра хим. наук : 04.00.02 : 02.00.02. – М., 1994. – 65 с.
8. Варшал, Г. М. Сорбция на гуминовых кислотах как главная причина концентрирования тяжелых металлов в природных средах / Г. М. Варшал, И. Я. Кошечева, Т. К. Велюханова [и др.] // Анализ объектов окружающей среды : тез. докл. III Всерос. конф. «ЭКОАНАЛИТИКА-98» (г. Краснодар, 20–25 сент. 1998 г.). – Краснодар, 1998. – С. 210–211.
9. 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.
10. Джайлс, Ч. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел : пер. с англ. / Ч. Джайлс, Б. Инграм, Дж. Клуни [и др.]. – М. : Мир, 1986. – 488 с.
11. Добровольский, В. В. Роль органического вещества почв в миграции тяжелых металлов // Природа. – 2004. – № 7. – С. 35–39.
12. Добровольский, В. В. Гуминовые кислоты и водная миграция тяжелых металлов // Почвоведение. – 2006. – № 11. – С. 1315–1321.
13. Курочкина, Г. Н. Адсорбция полиэлектролитов на синтетических алюмосиликатах заданного состава / Г. Н. Курочкина, Д. Л. Пинский // Журн. физ. химии. – 2002. – Т. 76, № 6. – С. 1113–1118.

14. Курочкина, Г. Н. Кинетика и термодинамика адсорбции полиэлектролитов на алюмосиликатных гелях / Г. Н. Курочкина, Д. Л. Пинский // Почвоведение. – 2003. – № 2. – С. 1194–1200.
15. Курочкина, Г. Н. Образование минералоорганических соединений и их влияние на поверхностные свойства почвенных алюмосиликатов / Г. Н. Курочкина, Д. Л. Пинский // Там же. – 2004. – № 4. – С. 441–451.
16. Ладонин, Д. В. Влияние железистых и глинистых минералов на поглощение меди, цинка, свинца и кадмия в конкреционном горизонте подзолистой почвы // Там же. – 2003. – № 10. – С. 1197–1206.
17. Ладонин, Д. В. Изучение механизмов поглощения Cu(II), Zn(II) и Pb(II) дерново-подзолистой почвой / Д. В. Ладонин, О. В. Пляскина // Там же. – 2004. – № 5. – С. 537–545.
18. Лиштван, И. И. Гуминовые кислоты: взаимодействие с ионами металлов, особенности структуры и свойства металлогуминовых комплексов / И. И. Лиштван, Ф. Н. Капуцкий, Ю. Г. Янута [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2006. – Т. 14, № 3. – С. 391–397.
19. Махарадзе, Г. А. Исследование комплексообразования ионов меди с фульвокислотами, выделенными из природных вод / Г. А. Махарадзе, Г. М. Варшал, Г. Д. Супаташвили // Хим. анализ морских осадков. – М. : Наука, 1988. – С. 61–68.
20. Мечковский, С. А. Концентрационная зависимость сорбции ионов Cd(ii), Co(ii), Ni(ii) и Pb(ii) модифицированным лигнином / С. А. Мечковский, О. В. Божко, В. Н. Линник, Н. А. Санкевич // Сорбц. и хроматограф. процессы. – 2004. – Т. 4, № 5. – С. 639–643.
21. Минкина, Т. М. Взаимодействие тяжелых металлов с органическим веществом чернозема обыкновенного / Т. М. Минкина, Г. В. Мотузова, О. Г. Назаренко // Почвоведение. – 2006. – № 7. – С. 804–811.
22. Мироненко, В. А. Проблемы гидрогеоэкологии. Т. 1. Теоретическое изучение и моделирование геомиграционных процессов / В. А. Мироненко, В. Г. Румынин. – М. : Изд-во МГГУ, 1998. – 611 с.
23. Пинский, Д. Л. Коэффициенты селективности и величины максимальной адсорбции Cd^{2+} и Pb^{2+} почвами // Почвоведение. – 1995. – № 4. – С. 420–428.
24. Пинский, Д. Л. Физико-химические механизмы иммобилизации тяжелых металлов в почвах // Тяжелые металлы в окружающей среде : материалы междунар. симп. (г. Пушкино, 15–18 окт., 1996 г.). – Пушкино, 1997. – С. 281–292.
25. Пинский, Д. Л. К вопросу о механизмах ионообменной адсорбции тяжелых металлов почвами // Почвоведение. – 1998. – № 11. – С. 1348–1355.
26. 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 // Там же. – 2004. – № 3. – С. 291–300.
27. Попов, В. Г. Гидрогеохимия обменно-адсорбционных процессов / В. Г. Попов, Р. Ф. Абдрахманов. – Уфа, 1990. – 57 с.
28. Сковрцов, Л. С. Обезвреживание и обеззараживание избыточного ила канализационных очистных сооружений для получения экологически безопасных органических удобрений / Л. С. Сковрцов, В. Я. Варшавский // Чистый город. – 2006. – № 1 (33). – С. 42–43.
29. 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.

30. Тютюнова, Ф. И. Физико-химические процессы в подземных водах : взаимосвязь с антропогенными факторами. – М. : Наука, 1976. – 127 с.
31. Тютюнова, Ф. И. Прогноз качества подземных вод в связи с их охраной от загрязнения / Ф. И. Тютюнова, И. Я. Пантелеев, Т. И. Пантелева [и др.] ; отв. ред. А. В. Щербаков. – М. : Наука, 1978. – 208 с.
32. Тютюнова, Ф. И. Гидрогеохимия техногенеза. – М. : Наука, 1987. – 336 с.
33. Aguirre-Gómez, A. Electrochemical studies of cadmium, copper, lead and zinc complexation in synthetic and soil solutions : thesis (Ph. D.) / Cornell University. – Ithaca, N.Y., 1995.
34. Allison, J. D. Partition Coefficients for Metals in Surface Water, Soil, and Waste / J. D. Allison, T. L. Allison // EPA/600/R-05/074. – Washington, DC, 2005. – 93 p.
35. Anderson, P. R. Distribution coefficients of Cd, Co, Ni, and Zn in soils / P. R. Anderson, T. H. Christensen // J. Soil Sci. – 1988. – Vol. 39. – P. 15–22.
36. Atanassova, I. Adsorption-desorption characteristics of high levels of copper in soil clay fractions / I. Atanassova, M. Okazaki // Water, Air, and Soil Pollution. – 1997. – Vol. 98. – P. 213–228.
37. Atanassova, I. Competitive Effect of copper, zinc, cadmium and nickel on ion adsorption and desorption by soil clays // Ibid. – 1999. – Vol. 113, N 1/4. – P. 115–125.
38. Aualiitia, T. U. Anodic stripping voltammetric study of the lability of Cd, Pb, Cu ions sorbed on humic acid particles / T. U. Aualiitia, W. F. Pickering // Water Res. – 1986. – Vol. 20, N 11. – P. 1397–1406.
39. Baham, J. Gel filtration studies of trace metal-fulvic acid solutions extracted from sewage sludges / J. Baham, N. B. Ball, G. Sposito // J. Environ. Quality. – 1978. – Vol. 7, N 2. – P. 181–188.
40. Baham, J. Adsorption of dissolved organic carbon extracted from sewage sludge on montmorillonite and kaolinite in the presence of metal ions / J. Baham, G. Sposito // Ibid. – 1994. – Vol. 23, N 1. – P. 147–153.
41. Basta, N. T. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: II. Effect of pH / N.T. Basta, M. A. Tabatabai // Soil Sci. – 1992. – Vol. 153, N 3. – P. 195–204.
42. Basta, N. T. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: III. Competitive adsorption / N. T. Basta, M. A. Tabatabai // Ibid. – N 4. – P. 331–337.
43. Behel, D., Jr. Assessment of heavy metal equilibria in sewage sludge-treated soil / D. Behel, Jr., D. W. Nelson, L. E. Sommers // J. Environ. Quality. – 1983. – Vol. 12, N 2. – P. 181–186.
44. Bell, P. F. Heavy metal extractability in long-term sewage sludge and metal salt-amended soils / P. F. Bell, B. R. James, R. L. Chaney // Ibid. – 1991. – Vol. 20. – P. 481–486.
45. Benjamin, M. M. Multiple-site adsorption of Cd, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide / M. M. Benjamin, J. O. Leckie // J. Colloid and Interface Sci. – 1981. – Vol. 79, N 1. – P. 209–221.
46. Bloomfield, C. The mobilization and fixation of molybdenum, vanadium, and uranium by decomposing plant matter / C. Bloomfield, W. I. Kelso // J. Soil Sci. – 1973. – Vol. 24, N 3. – P. 368–378.
47. Boekhold, A. E. Field Scale Behaviour of Cadmium in Soil : thesis (Ph. D.). – Agricultural University Wageningen, the Netherlands, 1992. – 181 p.
48. 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.

49. Brown, K.W. Effects of organic solvents on the permeability of clay soils: Draft Report / K.W. Brown, D. C. Anderson / Texas A & M University, Texas Agricultural Experiment Station. – College Station, Texas, 1982. – 153 p.
50. Bruemmer, G. W. Heavy metal species, mobility and availability in soils / G. W. Bruemmer, J. Gerth, U. Herms // *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*. – 1986. – Bd 149, N 4. – S. 382–398.
51. Bruemmer, G. W. Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc, and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals / G. W. Bruemmer, J. Gerth, K. G. Tiller // *J. Soil Sci.* – 1988. – Vol. 39, N 1. – P. 37–52.
52. 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.
53. Brümmer, G. W. Heavy metal species, mobility and availability in soils // *The Importance of Chemical Speciation in Environmental Processes*. – Berlin : Springer, 1986. – S. 169–192.
54. Buchter, B. Correlation of Freundlich K_d and n retention parameters with soils and elements / B. Buchter, B. Davidoff, M. C. Amacher [et al.] // *Soil Science*. – 1989. – Vol. 148, № 5. – P. 370–379.
55. Burchill, S. Adsorption / S. Burchill, M. H. B. Hayes, D. J. Greenland // *The chemistry of soil processes*. – N.Y. : John Wiley & Sons, 1981. – P. 221–400.
56. 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.
57. Camobreco, V. J. Movement of heavy metals through undisturbed and homogenized soil columns / V. J. Camobreco, B. K. Richards, T. S. Steenhuis [et al.] // *Soil Sci.* – 1996. – Vol. 161, N 11. – P. 740–750.
58. Campbell, D. J. The soil solution in a soil treated with digested sewage sludge / D. J. Campbell, P. H. T. Beckett // *J. Soil Sci.* – 1988. – Vol. 39, N 2. – P. 283–298.
59. Cavallaro, N. Copper and cadmium adsorption characteristics of selected acid and calcareous soils / N. Cavallaro, M. B. McBride // *Soil Sci. Soc. America J.* – 1978. – Vol. 42, N 4. – P. 550–556.
60. Cavallaro, N. Activities of Cu^{2+} and Cd^{2+} in soil solutions as affected by pH / N. Cavallaro, M. B. McBride // *Ibid.* – 1980. – Vol. 44, N 4. – P. 729–732.
61. Chang, A. C. Heavy metal absorption by winter wheat following termination of cropland sludge applications / A. C. Chang, A. L. Page, F. T. Bingham // *J. Environ. Quality*. – 1982. – Vol. 11, N 4. – P. 705–708.
62. Chang, A. C. Accumulation of heavy metals in sewage sludge-treated soils / A. C. Chang, J. E. Warneke, A. L. Page, L. J. Lund // *Ibid.* – 1984. – Vol. 13, N 1. – P. 87–91.
63. 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 Res.* – 1996. – Vol. 30, N 12. – P. 3037–3049.
64. Christensen, J. B. Complexation of Cu and Pb by DOC in polluted groundwater: A comparison of experimental data and predictions by computer speciation models (WHAM and MINTEQA2) / J. B. Christensen, J. J. Botma, T. H. Christensen // *Ibid.* – 1999. – Vol. 33, N 15. – P. 3231–3238.
65. Christensen, J. B. The effect of pH on the complexation of Cd, Ni and Zn by dissolved organic carbon from leachate-polluted groundwater / J. B. Christensen, T. H. Christensen // *Water Res.* – 2000. – Vol. 34, N 15. – P. 3743–3754.

66. Christensen, T. H. Cadmium soil sorption at low concentrations. I. Effect of time, cadmium load, pH, and calcium // *Water, Air, and Soil Pollution*. – 1984. – Vol. 21, N 1–4. – P. 105–114.
67. Christensen, T. H. Cadmium soil sorption at low concentrations. IV. Effect of waste leachates on distribution coefficients // *Ibid.* – 1985. – Vol. 26, N 3. – P. 265–274.
68. Christensen, T. H. Cadmium soil sorption at low concentrations. V. Evidence of competition by other heavy metals // *Ibid.* – 1987. – Vol. 34, N 3. – P. 293–303.
69. Christensen, T. H. Cadmium soil sorption at low concentrations. VIII. Correlation with soil parameters // *Ibid.* – 1989. – Vol. 44, N 1–2. – P. 71–82.
70. Christl, I. Effect of humic and fulvic acid concentrations and ionic strength on copper and lead binding / I. Christl, A. Metzger, I. Heidmann, R. Kretzschmar // *Environ. Sci. and Technol.* – 2005. – Vol. 39, N 14. – P. 5319–5326.
71. Dahlgren, R. A. Organic carbon sorption in arctic and subalpine Spodosol B horizons / R. A. Dahlgren, D. J. Marrett // *Soil Sci. Soc. America J.* – 1991. – Vol. 55, N 5. – P. 1382–1390.
72. Darland, J. E. Effects of pH and phosphate competition on the transport of arsenate / J. E. Darland, W. P. Inskeep // *J. Environ. Quality*. – 1997. – Vol. 26, N 4. – P. 1133–1139.
73. Davis, J. A. Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides / J. A. Davis, J. O. Leckie // *Environ. Sci. and Technol.* – 1978. – Vol. 12, N 12–13. – P. 1309–1315.
74. 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. Environ. Quality*. – 1993. – Vol. 22, N 4. – P. 689–697.
75. Del Castilho, P. Uptake of soil cadmium by three field crops and its prediction by a pH-dependent Freundlich sorption model / P. del Castilho, W. J. Chardon // *Plant and Soil*. – 1995. – Vol. 171, N 2. – P. 263–266.
76. Doner, H. E. Chloride as a factor in mobilities of Ni(II), Cu(II), and Cd(II) in soil // *Soil Sci. Soc. America J.* – 1978. – Vol. 42, N 6. – P. 882–885.
77. Dowdy, R. H. Trace metal movement in an aeric Ochraqualf following 14 years of annual sludge applications / R. H. Dowdy, J. J. Latterell, T. D. Hinesly [et al.] // *J. Environ. Quality*. – 1991. – Vol. 20, N 1. – P. 119–123.
78. Dunlap, W. J. Isolation and identification of organic contaminants in ground water / W. J. Dunlap, D. C. Shaw, M. R. Scalf [et al.] // *Identification and analysis of organic pollutants in water*. – MI : Ann Arbor Science Publishers, 1976. – P. 453–477.
79. Duursma, E. K. Organic helation of Co⁶⁰ and Zn⁶⁵ by leucine in relation to sorption by sediments // *Symposium on organic matter in natural waters (University of Alaska, Fairbanks, September 2–4 1968)*. – Fairbanks, Alaska: Institute of marine science, 1970. – P. 387–397.
80. Eary, L. E. Chromate reduction by subsurface soils under acidic conditions / L. E. Eary, D. Rai // *Soil Sci. Soc. America J.* – 1991. – Vol. 55, N 3. – P. 676–683.
81. Echeverría, J. C. Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments / J. C. Echeverría, M. T. Morera, C. Mazkianán, J. J. Garrido // *Environ. Pollution*. – 1998. – Vol. 101, N 2. – P. 275–284.
82. Egozy, Y. Adsorption of cadmium and cobalt on montmorillonite as a function of solution composition // *Clays and Clay Minerals*. – 1980. – Vol. 28, N 4. – P. 311–318.
83. Elliott, H. A. Competitive adsorption of heavy metals by soils / H. A. Elliott, M. R. Liberati, C. P. Huang // *J. Environ. Quality*. – 1986. – Vol. 15, N 3. – P. 214–219.

84. Elrashidi, M. A. Influence of solution composition on sorption of zinc by soils / M. A. Elrashidi, G. A. O'Connor // *Soil Sci. Soc. America J.* – 1982. – Vol. 46, N 6. – P. 1153–1158.
85. Emmerich, W. E. Predicted solution phase forms of heavy metals in sewage sludge-treated soils / W. E. Emmerich, L. J. Lund, A. L. Page, A. C. Chang // *J. Environ. Quality.* – 1982. – Vol. 11, N 2. – P. 182–186.
86. Ephraim, J. H. The binding of cadmium by an aquatic fulvic acid: a comparison of ultrafiltration with ion-exchange distribution and ion-selective electrode techniques / J. H. Ephraim, H. Xu // *Sci. Total Environ.* – 1989. – N 81/82. – P. 625–634.
87. Ephraim, J. H. Heterogeneity as a concept in the interpretation of metal ion binding by humic substances. The binding of zinc by an aquatic fulvic acid // *Analytica Chimica Acta.* – 1992. – Vol. 267, N 1. – P. 39–45.
88. Ephraim, J. H. Iron interaction with a soil fulvic acid: studies via potentiometric titrations, ultrafiltration and dialysis techniques // *Ghana J. Chem.* – 1992. – Vol. 1. – P. 300–312.
89. Ephraim, J. H. Calcium binding by fulvic acids studied by an ion selective electrode and an ultrafiltration method / J. H. Ephraim, B. Allard // *Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health.* – Amsterdam : Elsevier, 1994. – P. 1125–1130.
90. Ephraim, J. H. Copper binding by an aquatic fulvic acid: heterogeneity considerations / J. H. Ephraim, B. Allard // *Environ. Int.* – 1994. – Vol. 20. – P. 89–96.
91. Eriksson, J. E. The effects of clay, organic matter and time on adsorption and plant uptake of cadmium added to the soil // *Water, Air, and Soil Pollution.* – 1988. – Vol. 40, N 3–4. – P. 359–373.
92. Escrig, I. Effect of calcium on the soil adsorption of cadmium and zinc in some spanish sandy soils / I. Escrig, I. Morell // *Ibid.* – 1998. – Vol. 105, N 3. – P. 507–520.
93. Esser, J. On the mobility of cadmium under aerobic soil conditions / J. Esser, N. El Bassam // *Environ. Pollution. Ser. A.* – 1981. – Vol. 26, N 1. – P. 15–31.
94. Evans, L. J. Chemical aspects of heavy metal solubility with reference to sewage sludge amended soils / L. J. Evans, G. A. Spiers, G. Zhao // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* – 1995. – Vol. 59, N 2–4. – P. 291–302.
95. Farrah, H. The adsorption of copper species by clays: I. Kaolinite / H. Farrah, W. J. Pickering // *Aust. J. Chem.* – 1976. – Vol. 29, N 6. – P. 1167–1176.
96. Farrah, H. The adsorption of copper species by clays: II. Illite and montmorillonite / H. Farrah, W. J. Pickering // *Ibid.* – P. 1177–1184.
97. Ferguson, J. The concentration of Cu (II), Pb (II) and Zn (II) from aqueous solutions by particulate algal matter / J. Ferguson, B. Bubela // *Chem. Geology.* – 1974. – Vol. 13, N 3. – P. 163–186.
98. 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. Soil Sci.* – 1976. – Vol. 27, N 2. – P. 154–166.
99. Fotovat, A. Ion exchange resin and MINTEQA2 speciation of Zn and Cu in alkaline sodic and acidic soil extracts / A. Fotovat, R. Naidu // *Aust. J. Soil Res.* – 1997. – Vol. 35, N 4. – P. 711–726.
100. Frenkel, H. Transport of sludge-borne copper and zinc under saturated conditions / H. Frenkel, R. Vulkan, U. Mingelgrin, J. Ben-Asher // *Fourth International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements : Extended Abstracts.* – Berkeley, CA, 1997. – P. 149.

101. Frimmel, F. H. Influence of humic substances on the aquatic adsorption of heavy metals on defined mineral phases / F. H. Frimmel, L. Huber // *Environ. Int.* – 1996. – Vol. 22, N 5. – P. 507–517.
102. 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, and Soil Pollution.* – 1997. – Vol. 93, N 1–4. – P. 331–345.
103. García-Miragaya, J. Influence of ionic strength and inorganic complex formation on the sorption of trace amounts of Cd by montmorillonite / J. García-Miragaya, A. L. Page // *Soil Sci. Soc. America J.* – 1976. – Vol. 40, N 5. – P. 658–663.
104. García-Miragaya, J. Sorption of trace quantities of cadmium by soils with different chemical and mineralogical composition / J. García-Miragaya, A. L. Page // *Water, Air, and Soil Pollution.* – 1978. – Vol. 9, N 3. – P. 289–299.
105. García-Miragaya, J. Surface loading effect on Cd and Zn sorption by kaolinite and montmorillonite from low concentration solutions / J. García-Miragaya, R. Cardenas, A. L. Page // *Water, Air, and Soil Pollution.* – 1986. – Vol. 27, N 2. – P. 181–190.
106. García-Miragaya, J. Sorption and desorption of Zn on Ca-kaolinite / J. García-Miragaya, M. Dávalos // *Ibid.* – N 3–4. – P. 217–224.
107. Gąsczyk, R. Sorption of zinc, copper, cadmium and lead in mineral soils // *Polish J. Soil Sci.* – 1990. – Vol. 23, N 2. – P. 159–165.
108. Gerritse, R. G. Effect of sewage sludge on trace element mobility in soils / R. G. Gerritse, R. Vriesema, J. W. Dalenberg, H. P. de Roos // *J. Environ. Quality.* – 1982. – Vol. 11, N 3. – P. 359–364.
109. Gerritse, R. G. The relationship between adsorption of trace metals, organic matter and pH in temperate soils / R. G. Gerritse, W. van Driel // *Ibid.* – 1984. – Vol. 13, N 2. – P. 197–204.
110. Ghanem, S. A. Sorption of zinc on iron hydrous oxide / S. A. Ghanem, D. S. Mikelsen // *Soil Sci.* – 1988. – Vol. 146, N 1. – P. 15–21.
111. Giles, C. H. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids / C. H. Giles, T. H. McEwan, S. N. Nakhawa, D. Smith // *J. Chem. Soc.* – 1960. – P. 3973–3993.
112. Giles, C. H. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical / C. H. Giles, D. Smith, A. Huitson // *J. Colloid and Interface Sci.* – 1974. – Vol. 47, N 3. – P. 755–765.
113. 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 // *Ibid.* – P. 766–778.
114. Griffin, R. A. Attenuation of pollutants in municipal landfill leachate by clay minerals / R. A. Griffin, N. F. Shimp // *EPA-600/2-78-157.* – 1978.
115. Grunewald, K. Investigations of soils in the large sewage farm areas south of Berlin // *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde.* – 1994. – Bd 157, N 2. – S. 125–130.
116. Guggenberger, G. Eigenschaften und Dynamik gelöster organischer Substanzen (DOM) auf unterschiedlich immissionsbelasteten Fichtenstandorten // *Bayreuther Bodenkundliche Berichte.* – 1992. – Bd 26. – S. 164.
117. Gutierrez, M. Competitive adsorption of cesium, cobalt and strontium in conditioned clayed soil suspensions / M. Gutierrez, H. R. Fuentes // *J. Environ. Radioactivity.* – 1991. – Vol. 13, N 4. – P. 271–282.

118. Haas, C. N. Adsorption of cadmium to kaolinite in the presence of organic material / C. N. Haas, N. D. Horowitz // *Water, Air, and Soil Pollution*. – 1986. – Vol. 27, N 1–2. – P. 131–140.
119. Hamon, R. E. Changes in trace metal species and other components of the rhizosphere during growth of radish / R. E. Hamon, S. E. Lorenz, P. E. Holm [et al.] // *Plant, Cell and Environment*. – 1995. – Vol. 18, N 7. – P. 749–756.
120. *Handbook of Soil Science* / M. E. Sumner (ed.). – Boca Raton, London et al. : CRC, 2000. – 2158 p.
121. Hansen, L. Jordtyper ved forsøgsstationer (Soil types at the Danish state experimental stations) // *Tidsskrift for Planteavl*. – 1976. – Vol. 80, N 6. – P. 742–758.
122. Harter, R. D. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc, and nickel // *Soil Sci. Soc. America J.* – 1983. – Vol. 47, N 1. – P. 47–51.
123. Harter, R. D. Micronutrient adsorption–desorption reactions in soils // *Micronutrients in Agriculture*, 2nd Edition. – (SSSA Book Series 4). – Madison, WI : SSSA, 1991. – P. 59–87.
124. Harter, R. D. Competitive sorption of cobalt, copper, and nickel ions by a calcium-saturated soil // *Soil Sci. Soc. America J.* – 1992. – Vol. 56, N 2. – P. 444–449.
125. Harter, R. D. An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils / R. D. Harter, R. Naidu // *Ibid.* – 2001. – Vol. 65, N 3. – P. 597–612.
126. Hattori, H. Differences in the influence of cadmium on the decomposition of various types of organic materials in soil // *Soil Sci. and Plant Nutrition*. – 1996. – Vol. 42, N 4. – P. 737–743.
127. Helmke, P. A. The aqueous chemistry of cadmium in soil solution / P. A. Helmke, B. Salbu // *Proceedings of the 4th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements*. – Berkeley, CA, 1997. – P. 659–660.
128. 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.
129. Herms, U. Influence of different types of natural organic matter on the solubility of heavy metals in soils / U. Herms, G. Brümmer // *Environmental Effects of Organic and Inorganic Contaminants in Sewage Sludge*. – Dordrecht : D. Reidel, 1982. – P. 209–214.
130. Hinz, C. Description of sorption data with isotherm equations // *Geoderma*. – 2001. – Vol. 99, N 3–4. – P. 225–243.
131. Hirsch, D. Prediction of cadmium complexation in solution and adsorption to montmorillonite / D. Hirsch, S. Nir, A. Banin // *Soil Sci. Soc. America J.* – 1989. – Vol. 53, N 3. – P. 716–721.
132. Holm, P. E. Speciation of cadmium and zinc with application to soil solutions / P. E. Holm, T. H. Christensen, J. C. Tjel, S. P. McGrath // *J. Environ. Quality*. – 1995. – Vol. 24. – P. 183–190.
133. Holm, P. E. Measured soil water concentrations of cadmium and zinc in plant pots and estimated outflows from contaminated soils / P. E. Holm, T. H. Christensen, S. E. Lorenz [et al.] // *Water, Air, and Soil Pollution*. – 1998. – Vol. 102, N 1–2. – P. 105–115.
134. Inskeep, W. P. Competitive complexation of Cd(II) and Cu(II) by water-soluble organic ligands and Na-montmorillonite / W. P. Inskeep, J. Baham // *Soil Sci. Soc. America J.* – 1983. – Vol. 47, N 6. – P. 1109–1115.

135. James, B. R. Behavior of chromium in soils: V. fate of organically complexed Cr(III) added to soil / B. R. James, R. J. Bartlett // *J. Environ. Quality*. – 1983. – Vol. 12, N 2. – P. 169–172.
136. James, B. R. Behavior of chromium in soils. VI. Interactions between oxidation–reduction and organic complexation / B. R. James, R. J. Bartlett // *J. Environ. Quality*. – P. 173–176.
137. James, R. O. Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide–water interface: III. thermodynamic model of adsorption / R. O. James, T. W. Healy // *J. Colloid and Interface Sci.* – 1972. – Vol. 40, N 1. – P. 65–81.
138. Japenga, J. Effect of liquid animal manure application on the solubilization of heavy metals from soil / J. Japenga, J. W. Dalenberg, D. Wiersma [et al.] // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* – 1992. – Vol. 46, N 1. – P. 25–39.
139. Jekel, M. R. Interactions of humic acids and aluminum salts in the flocculation process // *Water Res.* – 1986. – Vol. 20, N 12. – P. 1535–1542.
140. Johannsen, K. Eine mathematische Methode zur Durchführung von Adsorptionsanalysen (A mathematical method for evaluation of adsorption analysis) / K. Johannsen, E. Worch // *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*. – 1994. – Vol. 22, N 5. – P. 225–230.
141. John, J. Effect of pH, humus concentration and molecular weight on conditional stability constants of cadmium / J. John, B. Salbu, E. T. Gjessing, H. E. Bjornstad // *Water Res.* – 1988. – Vol. 22, N 11. – P. 1381–1388.
142. Jones, K. Optimization of experimental data // *Int. Laboratory*. – 1986. – Vol. 16, N 1. – P. 32–45.
143. Kalbasi, M. Measurement of divalent lead activity in lead arsenate contaminated soils / M. Kalbasi, F. J. Peryea, W. L. Lindsay, S. R. Drake // *Soil Sci. Soc. America J.* – 1995. – Vol. 59, N 5. – P. 1274–1280.
144. Kalbitz, K. Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter / K. Kalbitz, R. Wennrich // *Sci. Total Environ.* – 1998. – Vol. 209, N 1. – P. 27–39.
145. Kang, K.-H. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications / K.-H. Kang, H. S. Shin, H. Park // *Water Res.* – 2002. – Vol. 36, N 16. – P. 4023–4032.
146. Kang, X. Studies of the nature of binding sites of first row transition elements bound to aquatic and soil humic substances using x-ray absorption spectroscopy / X. Kang, W. Bleam, P. A. Helmke // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1997. – Vol. 61, N 11. – P. 2223–2235.
147. Karapanagiotis, N. K. Heavy metal complexation in sludge-amended soil. The role of organic matter in metal retention / N. K. Karapanagiotis, R. M. Sterritt, J. N. Lester // *Environ. Technol.* – 1991. – Vol. 12, N 12. – P. 1107–1116.
148. 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. Environ. Quality*. – 2005. – Vol. 34, N 4. – P. 1153–1164.
149. Keith, L. H. Identification of organic compounds in drinking water from thirteen U. S. cities / L. H. Keith, A. W. Garrison, F. R. Alien [et al.] // *Identification and analysis of organic pollutants in water*. – Ann Arbor, MI : Ann Arbor Science Publishers, 1976. – P. 329–373.
150. König, N. Einfluß natürlicher organischer Substanzen auf die Schwermetallverteilung in Böden / N. König, P. Baccini, B. Ulrich. – *Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme / Waldsterben*. – 1986. – Bd B 3. – S. 84–182.

151. Korte, N. E. Trace element movement in soils: influence of soil physical and chemical properties / N. E. Korte, J. Skopp, W. H. Fuller [et al.] // *Soil Sci.* – 1976. – Vol. 122, N 6. – P. 350–359.
152. Kuo, S. Sorption of copper, zinc, and cadmium by some acid soils / S. Kuo, A. S. Baker // *Soil Sci. Soc. America J.* – 1980. – Vol. 44, N 5. – P. 969–974.
153. Kurdi, F. Zinc and copper sorption and interaction in soils / F. Kurdi, H. E. Doner // *Ibid.* – 1983. – Vol. 47, N 5. – P. 873–876.
154. Lamm, C. G. Det Danske jordarkiv (The Danish soil library, in Danish) // *Tidsskrift for Planteavl.* – 1971. – Vol. 75, N 5. – P. 703–720.
155. Lamy, I. Soil cadmium mobility as a consequence of sewage sludge disposal / I. Lamy, S. Bourgeois, A. Bermond // *J. Environ. Quality.* – 1993. – Vol. 22, № 4. – P. 731–737.
156. Latterell, J. J. Correlation of extractable metals and metal uptake of snap beans grown on soil amended with sewage sludge / J. J. Latterell, R. H. Dowdy, W. E. Larson // *Ibid.* – 1978. – Vol. 7, N 3. – P. 435–440.
157. Laxen, D. P. H. The physicochemical speciation of Cd, Pb, Cu, Fe and Mn in the final effluent of a sewage treatment works and its impact on speciation in the receiving river / D. P. H. Laxen, R. M. Harrison // *Water Res.* – 1981. – Vol. 15, N 9. – P. 1053–1055.
158. Leckie, J. O. Adsorption/coprecipitation of trace elements from water with iron oxyhydroxide / J. O. Leckie, M. M. Benjamin, K. Hayes [et al.] // EPRI-RP-910 / Electric Power Research Institute. – Palo Alto, CA, USA, 1980.
159. Lehmann, R. G. Assessment of copper-soil bond strength by desorption kinetics / R. G. Lehmann, R. D. Harter // *Soil Sci. Soc. America J.* – 1984. – Vol. 48, № 4. – P. 769–772.
160. Li, Zh. Heavy metal movement in metal-contaminated soil profiles / Zh. Li, L. M. Shuman L. M. // *Soil Sci.* – 1996. – Vol. 161, N 10. – P. 656–666.
161. Lindsay, W. L. *Chemical Equilibria in Soils.* – N.Y. : Wiley Interscience, 1979. – 449 p.
162. Livens, F. R. Chemical reactions of metals with humic material // *Environ. Pollution.* – 1991. – Vol. 70, N 3. – P. 183–208.
163. Logan, T. J. Accumulation of selenium in crops grown on sludge-treated soil / T. J. Logan, A. C. Chang, A. L. Page, T. J. Ganje // *J. Environ. Quality.* – 1987. – Vol. 16, N 4. – P. 349–352.
164. Marcano-Martinez, E. Comparison of the titration and ion adsorption methods for surface charge measurement in oxisols / E. Marcano-Martinez, M. B. McBride // *Soil Sci. Soc. America J.* – 1989. – Vol. 53, N 4. – P. 1040–1045.
165. Marschner, B. Effects of meliorative additives on the adsorption and binding forms of heavy metals in a contaminated topsoil from a former sewage farm / B. Marschner, U. Henke, G. Wessolek // *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde.* – 1995. – Bd 158. – S. 9–14.
166. McBride, M. B. Copper (II) interactions with kaolinite: factors controlling adsorption // *Clays Clay Minerals.* – 1978. – Vol. 26, N 2. – P. 101–106.
167. McBride, M. B. Zinc and copper solubility as a function of pH in an acidic soil / M. B. McBride, J. J. Blasiak // *Soil Sci. Soc. America J.* – 1979. – Vol. 43, N 5. – P. 866–870.
168. McBride, M. B. Hydrolysis and dehydration reactions of exchangeable Cu^{2+} on hectorite // *Clays Clay Minerals.* – 1982. – Vol. 30, N 3. – P. 200–206.
169. McBride, M. B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils // *Advances in Soil Science.* – N.Y. etc: Springer, 1989. – Vol. 10. – P. 1–56.

170. McBride, M. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils / M. McBride, S. Sauvé, W. Hendershot // *Eur. J. Soil Sci.* – 1997. – Vol. 48, N 2. – P. 337–346.
171. 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 [et al.] // *Soil Sci.* – 1997. – Vol. 162, N 7. – P. 487–500.
172. McBride, M. B. Soluble trace metals in alkaline stabilized sludge products // *J. Environ. Quality.* – 1998. – Vol. 27, N 3. – P. 578–584.
173. 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.
174. McKenzie, R. M. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron // *Aust. J. Soil Res.* – 1980. – Vol. 18, N 1. – P. 61–73.
175. McLaren, R. G. Studies on soil copper. II. The specific adsorption of copper by soils / R. G. McLaren, D. V. Crawford // *J. Soil Sci.* – 1973. – Vol. 24, N 4. – P. 443–452.
176. McLaren, R. G. Some observations on the desorption and distribution behaviour of copper with soil components / R. G. McLaren, J. G. Williams, R. S. Swift // *Ibid.* – 1983. – Vol. 34, N 2. – P. 325–331.
177. McLean, J. E. Ground water issue: Behavior of metals in soils [Электронный ресурс] / J. E. McLean, B. E. Bledsoe // EPA/540/S-92/018. – 1992. – 25 p. <http://www.epa.gov/ada/download/issue/issue14.pdf>
178. Melamed, R. Effect of adsorbed phosphate on transport of arsenate through an oxisol / R. Melamed, J. J. Jurinak, L. M. Dudley // *Soil Sci. Soc. America J.* – 1995. – Vol. 59, N 5. – P. 1289–1294.
179. Merritt, K. A. Influence of organic matter decomposition on soluble carbon and its copper-binding capacity / K. A. Merritt, M. S. Erich // *J. Environ. Quality.* – 2003. – Vol. 32, N 6. – P. 2122–2131.
180. Minnich, M. M. Effect of copper activity on carbon and nitrogen mineralization in field-aged copper-enriched soils / M. M. Minnich, M. B. McBride // *Plant and Soil.* – 1986. – Vol. 91, N 2. – P. 231–240.
181. Minnich, M. M. Copper activity in soil solution: II. Relation to copper accumulation in young snapbeans / M. M. Minnich, M. B. McBride, R. L. Chaney // *Soil Sci. Soc. America J.* – 1987. – Vol. 51, N 3. – P. 573–578.
182. Morera, M. T. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils / M. T. Morera, J. C. Echeverría, C. Mazkiarán, J. J. Garrido // *Environ. Pollution.* – 2001. – Vol. 113, N 2. – P. 135–144.
183. 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.
184. Mühlnickel, R. Schwermetallanreicherung in den Böden des Abwasserbehandlungsgebietes Braunschweig / R. Mühlnickel, G. Sangerlaub, H. Gebhardt // *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde.* – 1989. – Bd 152, N 1. – S. 93–97.
185. Muraly, V. Competitive adsorption during solute transport in soils. 3. A review of experimental evidence of competitive adsorption and an evaluation of simple competition models / V. Muraly, L. A. G. Aylmore // *Soil Sci.* – 1983. – Vol. 136, N 5. – P. 279–290.
186. Naidu, R. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils / R. Naidu, N. S. Bolan, R. S. Kookana, K. G. Tiller // *Eur. J. Soil Sci.* – 1994. – Vol. 45, N 4. – P. 419–429.

187. Naidu, R. Effect of inorganic ligands on adsorption of cadmium by soils / R. Naidu, N. J. deLacy, N. S. Bolan [et al.] // Proceedings 15th International of Soil Science Society Congress, Acapulco, Mexico. 10–16 July 1994. – ISSS, Wageningen, The Netherlands, 1994. – P. 190–191.
188. Naidu, R. Cadmium sorption and transport in variable charge soils : a review / R. Naidu, R. S. Kookana, M. E. Sumner [et al.] // J. Environ. Quality. – 1997. – Vol. 26, N 3. – P. 602–617.
189. Nifant'eva, T. I. Ultrafiltration and determination of Zn- and Cu-humic substances complexes stability constants / T. I. Nifant'eva, P. Burba, O. Fedorova [et al.] // Talanta. – 2001. – Vol. 53, N 6. – P. 1127–1131.
190. O'Connor, G. A. Solute retention and mobility in New Mexico soils: I. characterization of solute retention reactions / G. A. O'Connor, R. S. Bowman, M. A. Elrashidi, R. Keren // Agricultural Experiment Station Bulletin #701 / New Mexico State University. – Las Cruces, NM, 1983.
191. O'Connor, G. A. Sorption of cadmium by calcareous soils: influence of solution composition / G. A. O'Connor, C. O'Connor, G. R. Cline // Soil Sci. Soc. America J. – 1984. – Vol. 48, N 6. – P. 1244–1247.
192. Page, A. L. Trace metals in soils and plants receiving municipal wastewater irrigation / A. L. Page, A. C. Chang // Municipal Wastewater in Agriculture. – N.Y. : Academic Press, 1981. – P. 351–372.
193. Partition coefficients for cadmium // Understanding Variation in Partition Coefficient, K_d Values. Vol. II. Geochemistry and Available K_d Values for Selected Inorganic Contaminants. Appendix C : EPA 402-R-99-004B / US EPA, US DOE. – Washington, DC, 1999. – P. C.1–C.16. http://www.epa.gov/radiation/docs/kdreport/vol2/402-r-99-004b_appc.pdf
194. Paszko, T. Effect of interactions between Cu^{2+} , Ni^{2+} and Pb^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} or Cd^{2+} cations on their sorption and mobility in grey-brown podzolic soils // Polish J. Soil Sci. – 2001. – Vol. 34, N 2. – P. 49–58.
195. Petruzzelli, G. Ionic strength effect on heavy metal adsorption by soil / G. Petruzzelli, G. Guidi, L. Lubrano // Comm. Soil Sci. Plant Anal. – 1985. – Vol. 16, N 9. – P. 971–986.
196. Petruzzelli, G. Residual effect of application of sewage sludge on heavy metals sorption by soil / G. Petruzzelli, B. M. Petronio, M. C. Gennaro [et al.] // Annali di Chimica. – 1997. – Vol. 87, N 11–12. – P. 733–742.
197. Pettersson, C. Metal speciation in a humic surface water system polluted by acidic leachates from a mine deposit in Sweden / C. Pettersson, K. Hakansson, S. Karlsson, B. Allard // Water Res. – 1993. – Vol. 27, N 5. – P. 863–871.
198. Pilarski, J. Sorption of antimony species by humic acid / J. Pilarski, P. Waller, W. Pickering // Water, Air, and Soil Pollution. – 1995. – Vol. 84, N 1–2. – P. 51–59.
199. Prakash, O. Effects of flyash/sewage sludge amendment on transport of metals in a loamy soil / O. Prakash, A. K. Alva, K. S. Sajwan, W. H. Ornes // Fourth International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements. – Berkeley, CA, 1997. – P. 25–26.
200. Pulford, I. D. Mechanisms controlling zinc solubility in soils // J. Soil Sci. – 1986. – Vol. 37, N 3. – P. 427–438.
201. Puls, R. W. Sorption of cadmium, nickel, and zinc by kaolinite and montmorillonite suspensions / R. W. Puls, H. L. Bohn // Soil Sci. Soc. of America J. – 1988. – Vol. 52, N 5. – P. 1289–1292.

202. Puls, R. W. Effects of pH, solid/solution ratio, ionic strength, and organic acids on Pb and Cd sorption on kaolinite / R. W. Puls, R. M. Powell, D. Clark, C. J. Eldred // *Water, Air, and Soil Pollution*. – 1991. – Vol. 57–58, spec. – P. 423–430.
203. Raghupathi, H. B. Copper adsorption behaviour of some soils of North Karnataka / H. B. Raghupathi, N. Vasuki // *J. Indian Soc. Soil Sci.* – 1993. – Vol. 41. – P. 70–74.
204. Richards, B. K. Metal mobility at an old, heavily-loaded sludge application site / B. K. Richards, T. S. Steenhuis, J.H. Peverly, M. B. McBride // *Environ. Pollution*. – 1998. – Vol. 99, N 3. – P. 365–377.
205. Saar, R. A. Complexation of cadmium (II) with water- and soil-derived fulvic acids: effect of pH and fulvic acid concentration / R. A. Saar, J. H. Weber // *Canadian J. Chem.* – 1979. – Vol. 57, N 11. – P. 1263–1268.
206. Sadiq, M. The adsorption characteristics of soils and sorption of copper, manganese and zinc // *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* – 1981. – Vol. 12, N 6. – P. 619–630.
207. Sadiq, M. Arsenic chemistry in soils: An overview of thermodynamic predictions and field observations // *Water, Air, and Soil Pollution*. – 1997. – Vol. 93, N 1–4. – P. 117–136.
208. Santillan-Medrano, J. The chemistry of lead and cadmium in soil: solid phase formation / J. Santillan-Medrano, J. J. Jurinak // *Soil Sci. Soc. America Proc.* – 1975. – Vol. 39, N 5. – P. 851–856.
209. Sauvé, S. Ion-selective electrode measurements of copper (II) activity in contaminated soils / S. Sauvé, M. B. McBride, W. H. Hendershot // *Arch. Environ. Contamination and Toxicology*. – 1995. – Vol. 29. – P. 373–379.
210. Sauvé, S. Copper solubility and speciation of in-situ contaminated soils: effects of copper level, pH and organic matter / S. Sauvé, M. B. McBride, W. A. Norvell, W. H. Hendershot // *Water, Air, and Soil Pollution*. – 1997. – Vol. 100, N 1–2. – P. 133–149.
211. Sauvé, S. Soil solution spectrum of lead (II): Effects of organic matter and pH / S. Sauvé, M. McBride, W. Hendershot // *Soil Sci. Soc. America J.* – 1998. – Vol. 62, N 3. – P. 618–621.
212. Sawhney, B. L. Organic pollutants in leachates from landfill sites / B. L. Sawhney, R. P. Kozloski // *J. Environ. Quality*. – 1984. – Vol. 13, N 3. – P. 349–352.
213. Sawhney, B. L. Leachability of arsenic from field containers filled with plant growth medium amended with biosolids compost / B. L. Sawhney, G. J. Bugbee, D. E. Stilwell // *Compost Sci. and Utilization*. – 1996. – Vol. 4. – P. 35–39.
214. Scheffer F. *Lehrbuch der Bodenkunde* / F. Scheffer, P. Schachtschabel. – Enke Verlag, 1989. – 491 s.
215. Scheidegger, A. M. A critical assessment of sorption-desorption mechanisms at the soil mineral / water interface / A. M. Scheidegger, D. L. Sparks // *Soil Sci.* – 1996. – Vol. 161, N 12. – P. 813–831.
216. Schlunkert, A. Gehalte an organischer Substanz sowie Speziesverteilung verschiedener Schwermetalle in der Lösungsphase von Oberböden / A. Schlunkert, G. W. Brümmer // *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft*. – 1991. – Bd 66, N 1. – S. 397–400.
217. Schnitzer, M. Organo-metallic interactions in soils / M. Schnitzer, S. J. M. Skinner // *Soil Sci.* – 1963. – Vol. 96, N 2. – P. 86–93.
218. Schnitzer, M. Free radicals in soil humic compounds / M. Schnitzer, S. J. M. Skinner // *Ibid.* – 1969. – Vol. 108, N 6. – P. 383–390.
219. 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 // *Ibid.* – 1970. – Vol. 109, N 6. – P. 333–340.

220. Scokart, P. O. Mobility of heavy metals in polluted soils near zinc smelters / P. O. Scokart, K. Meeus-Verdinne, R. de Borger // *Water, Air, and Soil Pollution*. – 1983. – Vol. 20, N 4. – P. 451–463.
221. Sheets, P. J. Transport of cadmium by organic solvents through soil / P. J. Sheets, W. H. Fuller // *Soil Sci. Soc. America J.* – 1986. – Vol. 50, N 1. – P. 24–28.
222. Sidle, R. C. Transport of heavy metals in a sludge-treated forested area / R. C. Sidle, L. T. Kardos // *J. Environ. Quality*. – 1977. – Vol. 6, N 4. – P. 431–437.
223. Silviera, D. J. Extractability of copper, zinc, cadmium, and lead in soils incubated with sewage sludge / D. J. Silviera, L. E. Sommers // *Ibid.* – 1977. – Vol. 6, N 1. – P. 47–52.
224. Slavek, J. Selective extraction of metal ions associated with humic acids / J. Slavek, J. Wold, W. F. Pickering // *Talanta*. – 1982. – Vol. 29, N 9. – P. 743–749.
225. Sposito, G. Trace metal complexation by fulvic acid extracted from sewage sludge: I. Determination of stability constants and linear correlation analysis / G. Sposito, K. M. Holtzclaw, C. S. LeVesque-Madore // *Soil Sci. Soc. America J.* – 1981. – Vol. 45, N 3. – P. 465–468.
226. Sposito, G. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: II. Comparative study in the fulvic acid fraction / G. Sposito, K. M. Holtzclaw, C. S. LeVesque, C. T. Johnston // *Ibid.* – 1982. – Vol. 46, N 2. – P. 265–270.
227. Stahl, R. S. Zinc sorption by B horizon soils as a function of pH / R. S. Stahl, B. R. James // *Ibid.* – 1991. – Vol. 55, N 6. – P. 1592–1597.
228. Stumm, W. *Chemistry of the Solid–Water Interface*. – N.Y. : John Wiley, 1992. – 448 p.
229. Swift, R. S. Micronutrient adsorption by soils and soil colloids / R. S. Swift, R. G. McLaren // *Interactions at the Soil Colloid–Soil Solution Interface*. – Dordrecht : Kluwer, 1991. – P. 257–292.
230. Temminghoff, E. J. M. Speciation and calcium competition effects on cadmium sorption by sandy soil at various pHs / E. J. M. Temminghoff, S. E. A. T. M. van der Zee, F. A. M. de Haan // *Eur. J. Soil Sci.* – 1995. – Vol. 46, N 4. – P. 649–655.
231. Thurman, E. M. Preparative isolation of aquatic humic substances / E. M. Thurman, R. M. Malcolm // *Environ. Sci. and Technol.* – 1981. – Vol. 15, N 4. – P. 463–466.
232. Tiller, K. G. The relative affinities of Cd, Ni, and Zn for different soil clay fractions and goethite / K. G. Tiller, J. Gerth, G. Brümmer // *Geoderma*. – 1984. – Vol. 34, N 1. – P. 17–35.
233. Totsche, K. U. Mobile organic sorbent affected contaminant transport in soil: Numerical case studies for enhanced and reduced mobility / K. U. Totsche, I. Kögel-Knabner // *Vadose Zone Journal*. – 2004. – Vol. 3, N 3. – P. 352–367.
234. Uren, N. C. Forms, reactions, and availability of nickel in soils // *Advances in Agronomy*. – 1992. – Vol. 48. – P. 141–203.
235. 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 [et al.] // *Environ. Geology*. – 2003. – Vol. 44, N 3. – P. 363–370.
236. Wang, E. X. Evidence of complete retention of atmospheric lead in the soils of Northern Hardwood forested ecosystems / E. X. Wang, F. H. Bormann, G. Benoit // *Environ. Sci. and Technol.* – 1995. – Vol. 29, N 3. – P. 735–739.
237. 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, and Soil Pollution*. – 1997. – Vol. 96, N 1–4. – P. 1–16.

238. 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.
239. Wu, G. Modeling of heavy metal migration in sand/bentonite and the leachate pH effect / G. Wu, L. Y. Li // *J. Contaminant Hydrology.* – 1998. – Vol. 33, N 3–4. – P. 313–336.
240. Xu, H. Effects of fulvic acid on the adsorption of Cd (II) on alumina / H. Xu, J. Ephraim, A. Ledin, B. Allard // *Sci. Total Environ.* – 1989. – Vol. 81–82. – P. 653–660.
241. Zachara, J. M. Metal cation/anion adsorption on calcium carbonate: Implications to metal ion concentrations in groundwater / J. M. Zachara, C. E. Cowan, C. T. Resch // *Proceedings of EPA Workshop on Metal Speciation and Transport in Groundwaters (Jerkily Island, Georgia, May 24–26, 1989).* – 1990.
242. Zachara, J. M. Sorption of divalent metals on calcite / J. M. Zachara, C. E. Cowan, C. T. Resh // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 1991. – Vol. 55, N 6. – P. 1549–1562.
243. Zachara, J. M. Cadmium sorption to soil separates containing layer silicates and iron and aluminium oxides / J. M. Zachara, S. C. Smith, C. T. Resh, C. E. Cowan // *Soil Sci. Soc. America J.* – 1992. – Vol. 56, N 4. – P. 1074–1084.
244. Zachara, J. M. Influence of humic substances on Co^{2+} sorption by a subsurface mineral separate and its mineralogic components / J. M. Zachara, C. T. Resch, S. C. Smith // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 1994. – Vol. 58, N 2. – P. 553–566.
245. 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 | – старший 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, кандидат геолого-минералогических наук, тел. (495) 607-82-84, e-mail: galgeoenv@mail.ru |
| Юганова Татьяна Игоревна | – старший научный сотрудник ИГЭ РАН, тел. (495) 624-65-66, e-mail: tigryu@gmail.com |

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ	4
1. ТЕРМИНЫ И ОБОЗНАЧЕНИЯ.....	6
1.1. Принятые обозначения.....	6
1.2. Классификация изотерм адсорбции	9
1.3. Уравнения адсорбции.....	10
2. ХАРАКТЕРИСТИКА СОРБЕНТОВ	12
2.1. Поглощающая поверхность твердой фазы.....	12
2.2. Типы сорбентов и их сорбционная способность	14
2.3. Сорбционная способность различных гранулометрических фракций	16
2.4. Свойства сорбента и сравнительная подвижность металлов	23
3. МЕХАНИЗМЫ ПОГЛОЩЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ПОЧВАМИ И ПОРОДАМИ	27
3.1. Поведение металлов в системе «раствор – сорбент»	28
3.2. Ионный обмен и осаждение.....	31
3.3. Специфическая адсорбция	36
4. КОНКУРЕНТНАЯ АДсорбция	40
4.1. Влияние конкуренции на сорбируемость металлов	40
4.2. Сравнение параметров сорбции отдельных металлов и конкурентной сорбции.....	44
4.3. Статистический анализ конкуренции металлов.....	47
5. РОЛЬ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В СОРБЦИИ МЕТАЛЛОВ... 51	
5.1. Гумусовые вещества.....	52
5.1.1. Состав и структура гумусовых соединений	52
5.1.2. Взаимодействие металлов с растворенными формами гумусовых соединений	53
5.1.3. Адсорбция гумусовых соединений в почве. Образование минералорганических комплексов	58
5.1.4. Коллоидная фаза гумусового вещества.....	62
5.1.5. Твердая фаза гумусового вещества	65
5.2. Другие органические соединения в системе «вода – природный сорбент»	67

5.2.1. Природное растворенное органическое вещество	67
5.2.2. Синтетические органические вещества	68
5.2.3. Органическое вещество фильтратов свалок, сточных вод и компостов.....	69
5.3. Поведение тяжелых металлов в почвах и породах с высоким содержанием органического вещества	71
5.3.1. Влияние растворенного органического вещества фильтрата свалок	71
5.3.2. Влияние обработки почв осадком сточных вод	75
5.3.3. Влияние растворенного органического вещества пойменных почв, загрязненных промышленными отходами .	77
6. ВЛИЯНИЕ pH НА ПОВЕДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ И ПОРОДАХ	82
6.1. pH и адсорбция гидролизovaných форм металлов.....	82
6.2. pH раствора и адсорбция соединений металлов оксидами.....	83
6.3. pH раствора и конкуренция ионов металлов.....	90
6.4. pH фильтрата свалок и миграция металлов.....	91
6.5. Совместное влияние pH и органического вещества на поведение металлов	92
6.6. Зависимость растворимости металлов в почвенном растворе от уровня загрязнения почв и pH.....	94
7. ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ СИЛЫ И СОСТАВА РАСТВОРА НА СОРБЦИЮ МЕТАЛЛОВ.....	99
7.1. Ионная сила и природа катионов исходного раствора.....	100
7.2. Ионная сила и природа анионов исходного раствора	101
8. ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ МЕТАЛЛОВ В ИЗВЕСТКОВЫХ ПОЧВАХ.....	106
9. КОРРЕЛЯЦИИ СВОЙСТВ СОРБЕНТА И ПАРАМЕТРОВ СОРЕБЦИИ МЕТАЛЛА	112
10. ВЛИЯНИЕ НАГРУЗКИ МЕТАЛЛА НА ЕГО СОРБЦИЮ	117
11. МИГРАЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ИНФИЛЬТРУЮЩИМИСЯ ВОДАМИ.....	121
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	132
ЛИТЕРАТУРА.....	138
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ	153

Путилина Вера Сергеевна
Галицкая Ирина Васильевна
Юганова Татьяна Игоревна

АДСОРБЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПОЧВАМИ И ГОРНЫМИ
ПОРОДАМИ. ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЕНТА, УСЛОВИЯ,
ПАРАМЕТРЫ И МЕХАНИЗМЫ АДСОРБЦИИ

Аналитический обзор

Компьютерная верстка выполнена Т.А. Калюжной

Лицензия ИД № 04108 от 27.02.01

Подписано в печать 20.03.2009. Формат 60х84/16.
Бумага писчая. Гарнитура Times. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 9,8. Уч.-изд. л. 8,1. Тираж 300 экз.
Заказ № 114.

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