

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

Серия «Экология»

Издается с 1989 г.

Выпуск 99

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

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

КАДМИЙ

Аналитический обзор

Новосибирск, 2012

ББК 26.326

Путилина, В. С. Сорбционные процессы при загрязнении подземных вод тяжелыми металлами и радиоактивными элементами. Кадмий = Sorption when groundwater contaminating by heavy metals and radioactive elements. Cadmium : аналит. обзор / В. С. Путилина, И. В. Галицкая, Т. И. Юганова ; Федер. гос. бюджет. учреждение науки Гос. публич. науч.-техн. б-ка Сиб. отд-ния Рос. акад. наук, Федер. гос. бюджет. учреждение науки Ин-т геоэкологии им. Е. М. Сергеева Рос. акад. наук. – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2012. – 110 с. – (Сер. Экология. Вып. 99).

ISBN 978-5-94560-218-2

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

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

The series of analytical reviews «Sorption processes when groundwater contaminating by heavy metals and radioactive elements» continues publishing of the research results started in the review «Heavy metals adsorption of by soils and rocks», published in 2009 (Ser. Ecology. Vol. 90), and is devoted to studying of adsorption / desorption some most common metals-pollutants – cadmium, zinc, copper, lead, strontium, uranium, etc. Physico-chemical mechanisms of these metals retention in the solid phase depending on the characteristics of solid and aqueous phase are presented. The conditions for metals leaching in places of municipal and radioactive waste storage and in zones of contamination by mining industry and metallurgy, as well as in areas of organic waste application as fertilizer are considered. Reviews are designed for professionals involved in the studying the contaminations processes in a vadose zone and groundwater.

The first issue of the series is devoted to cadmium – one of the most toxic environmental pollutants, which is particularly difficult to remove from natural waters subject to anthropogenic impact.

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. Каложной
канд. пед. наук Л. Б. Шевченко

ISBN 978-5-94560-218-2

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Государственная публичная научно-техническая библиотека
Сибирского отделения Российской академии наук
(ГПНТБ СО РАН), 2012

ВВЕДЕНИЕ

Металлы Cd, Zn, Cu, Pb, U, Sr относятся к числу наиболее распространенных и опасных веществ, загрязняющих биосферу [2, 3, 5, 6]. Металлы могут поступать в геологическую среду с атмосферными выпадениями, отходами горной и тяжелой промышленности, при захоронении радиоактивных отходов или размещении муниципальных отходов (свалки, удобрения).

Токсичные металлы накапливаются в почвах и горных породах и мигрируют в подземные воды. При изменении условий окружающей среды миграция металлов может резко увеличиться даже через много лет после их поступления и вызвать *выброс в водоносные горизонты – это так называемые «химические бомбы замедленного действия»* [10, 16]. Для прогнозирования таких процессов необходимо рассматривать формы нахождения металлов в отходах и особенности их поведения в геологической среде, учитывать характер, последовательность и зональность химических и микробиологических процессов.

Подвижность металлов изменяется в результате физико-химических процессов – адсорбции, осаждения и фильтрации, формирования геохимических (комплексобразование и осаждение) и биологических барьеров [11, 12]. Исследования многих загрязненных природных систем показали, что адсорбция / десорбция – один из наиболее значимых геохимических процессов, влияющих на миграцию неорганических загрязнителей [9, 13–15].

Предлагаемая серия обзоров продолжает исследования, начатые в работе [8], и посвящена изучению поведения распространенных загрязнителей – тяжелых металлов и радиоактивных элементов, склонных к интенсивной миграции в системе «вода – порода». Для каждого металла рассматриваются механизмы и модели сорбции, влияние различных характеристик твердой и жидкой фаз на его адсорбционное поведение, роль органического вещества в адсорбции и миграции, процессы десорбции. Демонстрируется статистический анализ совместного влияния различных факторов на сорбцию / десорбцию металлов, показываются возможности геохимического моделирования. Рассматривается влияние антропогенных изменений на подвижность металлов. Первый выпуск посвящен кадмию.

Кадмий – один из наиболее токсичных загрязнителей природной среды и особенно трудно удаляется из природных вод, подвергшихся антропогенному воздействию. Он более растворим, чем многие другие тяжелые

металлы, и часто остается в почвах и породах в растворимой форме двухвалентного катиона. На урбанизированных территориях, занятых промышленными зонами, отмечается повышенное содержание кадмия в почвах, что может быть связано с захоронением отходов производства. Кадмий в этих условиях более подвижен по сравнению с кобальтом, никелем, свинцом [7]. В загрязненных районах концентрация кадмия в грунтовых водах может достигать десятков миллиграммов в литре, тогда как фоновое его содержание ниже 1 мкг л^{-1} [4].

Главной причиной поступления кадмия в верхние слои почвы из промышленных аэрозолей или удобрений является инфильтрация атмосферных осадков. Дальнейшему переносу кадмия препятствуют сорбция и осаждение. Кадмий может адсорбироваться глинистыми минералами, карбонатами, гидроксидами железа и марганца или осаждаться в виде карбоната, гидроксида или фосфата. Сорбция кадмия поверхностями минералов происходит посредством и специфических, и неспецифических процессов. При условиях, характерных для почв и горных пород, чем ниже концентрация кадмия в растворе и чем больше участков, доступных для адсорбции, тем более вероятно, что концентрацию порового раствора будут определять процессы адсорбции / десорбции. Значительное влияние на поведение кадмия оказывают гуминовые кислоты, которые при низких значениях pH способствуют сорбции, а при высоких – десорбции кадмия [1].

Литература

1. *Бабейова, Н. О.* Экологические последствия загрязнения кадмием грунтов и почвенных вод : обзор / *Н. О. Бабейова, О. Л. Главати* // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2001. – № 1. – С. 39–48.
2. *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.
3. *Добровольский, В. В.* Роль органического вещества почв в миграции тяжелых металлов // Природа. – 2004. – № 7. – С. 35–39.
4. *Ендовицкий, А. П.* Коэффициенты ассоциации и активность ионов кадмия и свинца в почвенных растворах / *А. П. Ендовицкий, В. П. Калининко, В. Б. Ильин, А. А. Иваненко* // Почвоведение. – 2009. – № 2. – С. 218–225.
5. *Колесников, С. И.* Экологические последствия загрязнения почв тяжелыми металлами / *С. И. Колесников, К. Ш. Казеев, В. Ф. Вальков.* – Ростов-на-Дону : СКНЦ ВШ, 2000. – 232 с.
6. *Крайнов, С. Р.* Геохимико-экологическое состояние подземных вод России (причины и тенденции изменения химического состава подземных вод) / *С. Р. Крайнов, В. П. Закутин* // Геохимия. – 1994. – № 3. – С. 312–329.
7. *Пляскина, О. В.* Загрязнение городских почв тяжелыми металлами / *О. В. Пляскина, Д. В. Ладонин* // Почвоведение. – 2009. – № 7. – С. 877–885.
8. *Путилина, В. С.* Адсорбция тяжелых металлов почвами и горными породами. Характеристики сорбента, условия, параметры и механизмы адсорбции : ана-

- лит. обзор / В. С. Путилина, И. В. Галицкая, Т. И. Юганова ; ГПНТБ СО РАН ; ИГЭ РАН. – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2009. – 155 с. – (Сер. Экология. Вып. 90).
9. *Davis, J. A.* Approaches to surface complexation modeling of Uranium(VI) adsorption on aquifer sediments / *J. A. Davis, D. E. Meece, M. Kohler, G. P. Curtis* // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2004. – Vol. 68, N 18. – P. 3621–3641.
 10. *Flyhammar, P.* Estimation of heavy metal transformations in municipal solid waste // *The Sci. of the Total Environ.* – 1997. – Vol. 198, N 2. – P.123–133.
 11. *Förstner, U.* Geochemical processes in landfills / *U. Förstner, M. Kersten, R. Wienberg* // *The Landfill-reactor or Final Storage* / *P. Baccini (ed.)*. – Berlin et al. : Springer Verlag, 1989. – P. 39–80.
 12. *Förstner, U.* Non-linear release of metals from aquatic sediments // *Biogeochemistry of Pollutants in Soils and Sediments: Risk Assessment of Delayed and Non-Linear Responses* / *W. Salomons, W. M. Stigliani (eds)*. – Berlin et al. : Springer, 1995. – P. 247–307.
 13. *Goldberg, S.* Adsorption–desorption processes in subsurface reactive transport modeling / *S. Goldberg, L. J. Criscenti, D. R. Turner, J. A. Davis, K. J. Cantrell* // *Vadose Zone J.* – 2007. – Vol. 6, N 3. – P. 407–435.
 14. *Kent, D. B.* Modeling the influence of variable pH on the transport of zinc in a contaminated aquifer using semiempirical surface complexation models / *D. B. Kent, R. H. Abrams, J. A. Davis, J. A. Coston, D. R. LeBlanc* // *Water Resources Research*. – 2000. – Vol. 36, N 12. – P. 3411–3425.
 15. *Kohler, M.* Methods for estimating adsorbed uranium(VI) and distribution coefficients of contaminated sediments / *M. Kohler, G. P. Curtis, D. E. Meece, J. A. Davis* // *Environ. Sci. & Technology*. – 2004. – Vol. 38, N 1. – P. 240–247.
 16. *Stigliani, W. M.* Chemical time bombs: definition, concepts, and examples: executive report 16 / International Institute for Applied Systems Analysis. – Laxenburg, Austria, 1991. – 23 p. – URL: <http://www.iiasa.ac.at/Admin/PUB/Documents/ER-91-016.pdf>

1. ТЕРМИНЫ, ОБОЗНАЧЕНИЯ, ИЗОТЕРМЫ

1.1. Обозначения

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

Т а б л и ц а 1.1

Принятые обозначения

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

Обозначение	Название	Тип единицы измерения
ЕКО	Емкость катионного обмена, катионообменная способность поверхности твердой фазы	моль \times (масса твердой фазы) ⁻¹
ТНЗ	Точка нулевого заряда поверхности твердой фазы (значение рН, при котором поверхность электронейтральна)	единица рН
Термины статистики (анализ корреляций, уравнения регрессии)		
Обозначение	Название, пояснение	
<i>N</i>	Объем выборки (набора данных); число значений независимой переменной	
<i>r</i>	Коэффициент корреляции; $0 \leq r \leq 1$; мера линейной зависимости переменных между собой: $r = 1$ – полная зависимость, $r = 0$ – нет зависимости (корреляции)	
<i>p</i>	Уровень значимости; $0 \leq p \leq 1$; мера ненадежности корреляции (возможности ошибки ложной связи); характеризует репрезентативность выборки, т. е. правомерность переноса результата на другие объекты $p = 1$ – отсутствие значимости; $p = 0$ – абсолютная значимость	
*	При значении коэффициента корреляции обозначает уровень значимости $p < 0,05$	
**	Уровень значимости $p < 0,01$	
***	Уровень значимости $p < 0,001$	
Вещества, материалы		
Обозначение	Название	
ОВ	Органическое вещество	
РОВ	Растворенное органическое вещество	
РОУ	Растворенный органический углерод	
ГС	Гумусовые соединения	
ГК	Гуминовая кислота	
ФК	Фульвокислота	
ЭДТА	Этилендиаминтетрауксусная кислота	
НТА	Нитрилотриуксусная кислота	
ОСВ	Осадок сточных вод	

1.2. Классификация изотерм адсорбции по Джэйлсу

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

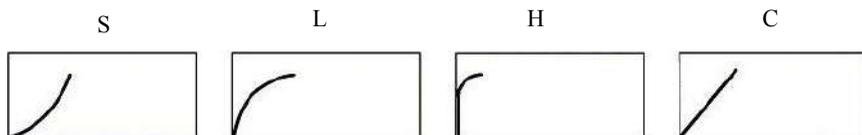


Рис. 1.1. Классификация форм изотерм сорбции (q от c) по Джэйлсу [1]

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

1.3. Уравнения изотерм адсорбции

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

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

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

или в линейной форме

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

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

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

или в линейной форме

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

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

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

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

Согласно теории адсорбции, уравнение Ленгмюра характеризует однородную поверхность с одним типом связывающих участков – идеальный адсорбционный слой. Уравнение Фрейндлиха описывает адсорбцию на неоднородных, слабо окристаллизованных или аморфных поглотителях с практически непрерывным, экспоненциальным распределением поверхностных участков по теплоте адсорбции [5, 152]. Изотерма Фрейндлиха удовлетворительно описывает адсорбцию в более широком диапазоне концентраций, чем изотерма Ленгмюра, и чаще применяется в области средних заполнений поверхности. Уравнение изотермы Генри справедливо в области слабой адсорбции, при малых заполнениях поверхности [11].

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

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

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

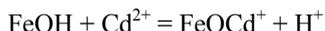
Характеристики сорбции определяют по коэффициенту распределения или параметрам уравнения изотермы Ленгмюра или Фрейндлиха. Для выявления связей этих параметров со свойствами сорбента, почвенного раствора или другими факторами часто используют методы корреляционного анализа. Регрессионный анализ позволяет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

2. ОСНОВНЫЕ СОРБЕНТЫ, МЕХАНИЗМЫ И МОДЕЛИ СОРБЦИИ КАДМИЯ

Эксперименты с чистыми минералами показывают, что ионы кадмия имеют высокое сродство к поверхности оксидов и слоистых силикатов, хотя реактивность Cd^{2+} может значительно варьировать в зависимости от pH, плотности заряда поверхности и состава порового раствора.

2.1. Оксиды железа, марганца, алюминия

Свежеосажденные гидроксиды Fe, Mg и Al являются эффективными адсорбентами двухвалентных металлов, при этом отмечается зависимость сорбционной способности от прочности гидроксокомплексов ионов металла, что свидетельствует об образовании на поверхности комплексных соединений, например, за счет водородных связей [4]. Например, значение pH максимальной сорбции Cd на геле гидроксида железа составляет 5,8, тогда как на геле гидроксида алюминия – 6,6 [95]. Сорбцию кадмия Fe-оксидами неоднократно описывали с помощью реакции *поверхностного комплексообразования*:



совместно с другим уравнениями поверхностного равновесия, представляющими реакции «кислота–основание» и «электролит–поверхность» [50, 52, 77, 171]. Сорбция кадмия оксидами Al показывала сходное поведение [25].

Сорбция кадмия аморфным оксигидроксидом Fe ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O(ам)}$) и Al-гетитом возрастала при увеличении pH от 6 до 8 [21, 93, 165, 171] (рис. 2.1а) и мало зависела от изменения ионной силы (I). Подобная нечувствительность к I при сорбции Cd аморфным Fe-оксигидроксидом может быть показателем формирования поверхностного комплекса внутренней сферы, на которое слабо влияет концентрация макроионов [77].

При изучении адсорбции металлов оксидами марганца проведены исследования процессов накопления и детоксикации тяжелых металлов на железомарганцевых конкрециях [12]. Показано, что конкреции являются своеобразными депонентами почвенной системы, которые существенно влияют на перераспределение тяжелых металлов в твердой фазе и их миграцию в почвах.

Сорбировано, %

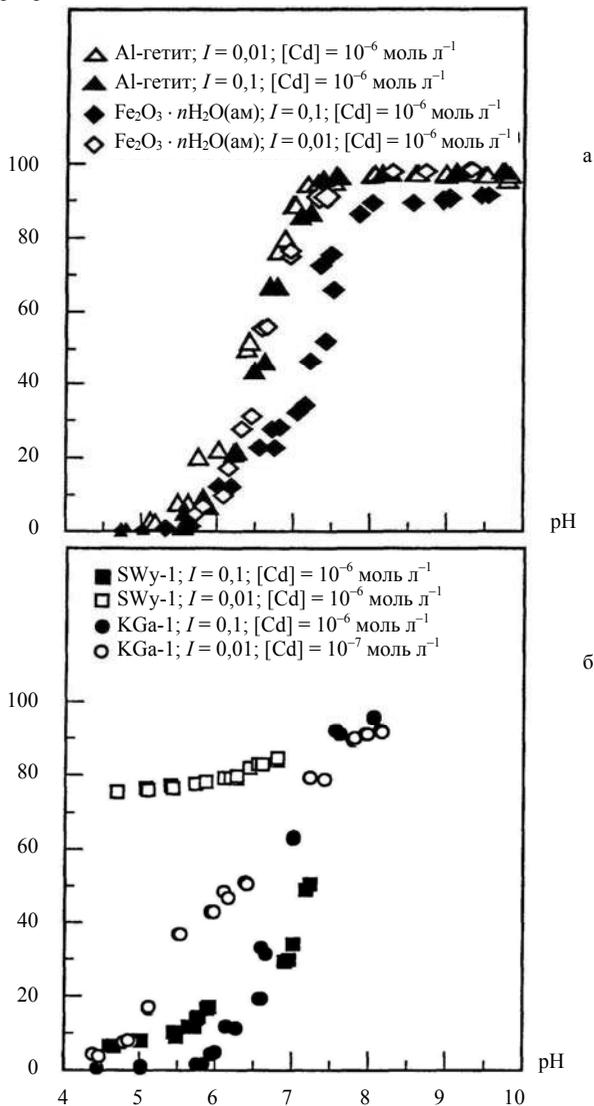


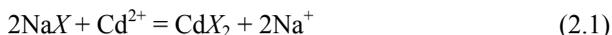
Рис. 2.1. Влияние рН на сорбцию кадмия оксидами и глинистыми минералами [171]:

а) Al-гетит и аморфный Fe-оксигидроксид ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O(am)$), б) смектит (SWy-1) и каолинит (KGa-1).

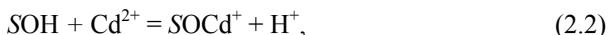
2.2. Глинистые минералы

Хотя многие авторы [100, 110, 111, 121, 158] предполагали, что сорбцию катионов металла в почвах и породах преимущественно определяют оксиды железа и марганца, исследования [171] с использованием Na-электролита показали, что сорбция Cd на поверхностных участках слоистых силикатов и АОН, связанная либо с ребрами каолинита, либо с оксидами Al, была более значимой, чем на кристаллической фазе Fe-оксида. Вклад слоистых силикатов в сорбцию Cd зависел от величины заряда поверхности сорбента, pH и концентрации раствора электролита. Так, сорбция Cd каолинитом не только возрастала с увеличением pH подобно оксидам Fe и Al, но демонстрировала также свою зависимость от ионной силы при более низком pH (рис. 2.16). Аналогичное влияние ионной силы на сорбцию иона металла каолинитом было приписано ионному обмену на участках с постоянным зарядом, образующихся при изоморфном замещении [112–114], либо примесям слюды [108, 157].

Сорбцию Cd каолинитом моделировали в [147] с использованием комбинации уравнения *ионного обмена*



и реакций моно- и бидентатного *комплексобразования внутренней сферы* на краевых участках гидроксида (SOH):



Для данных, полученных в [171], приведенная последовательность реакций означала бы следующее:

1) при $I = 0,01$ сорбция Cd до pH 6,5 проходила по механизму ионного обмена (рис. 2.16);

2) за увеличение сорбции при $I = 0,01$ и pH выше 6,5 и за весь *диапазон сорбции* при $I = 0,1$ отвечало комплексобразование на краевых участках (рис. 2.16). (Диапазон сорбции, sorption edge – это интервал pH, в котором процент сорбции резко изменяется от ~10 до ~90% [54, 128]; см., например, рис. 2.2).

Однако возможны другие интерпретации данных, включающие обмен и блокировку участка Al^{3+} и его гидролизованых разновидностей [114].

Как и для каолинита (KGa-1), сорбция Cd смектитом (SWy-1) подавлялась высокими концентрациями Na-электролита и увеличивалась с ростом pH (рис. 2.16) [171].

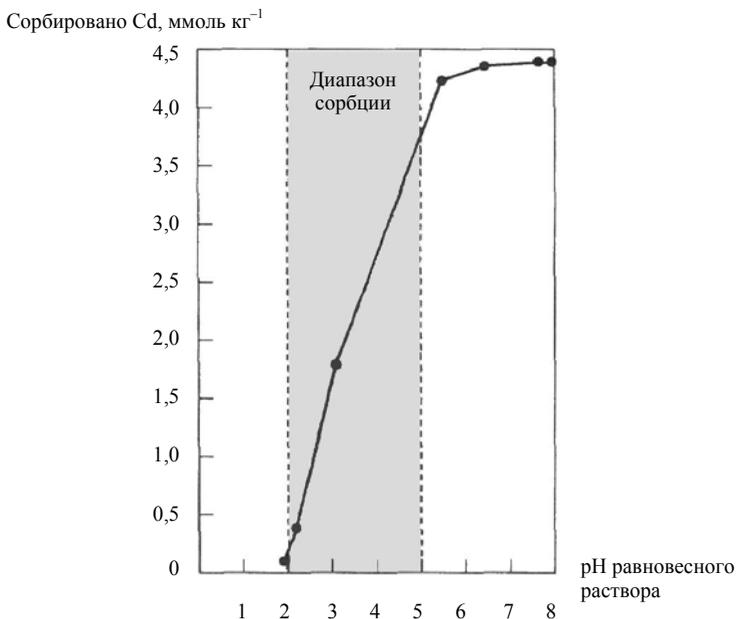


Рис. 2.2. Диапазон сорбции [128]

Как уже отмечалось, сорбция катиона металла слоистыми силикатами обусловлена совместным влиянием ионного обмена на участках с постоянным зарядом на главной плоскости и комплексообразованием на участках гидроксида с разрушенными связями на ребрах кристаллитов. Снижение сорбции Cd при увеличении концентрации Na (рис. 2.16) согласуется с влиянием количества присутствующего натрия на ионный обмен (уравнение 2.1) [61, 87]. Постоянный заряд на смектите, являющийся результатом изоморфного замещения (X^-), создает условия большей зависимости сорбции кадмия от концентрации натрия, чем на других сорбентах. Увеличение сорбции Cd с ростом pH, особенно при $I = 0,1$, может быть обусловлено либо комплексообразованием кадмия на краевых участках AlOH или SiOH (по уравнению 2.2 или 2.3) [61], либо формированием поверхностного обменного комплекса $CdOH^+$:



Поверхностно-индуцированный гидролиз Cd до полимеров вида $Me_x(OH)_y^{2x-y}$ на гидроксид-Al-монтмориллоните маловероятен [171].

2.3. Специфическая адсорбция

Образование комплексов внутренней сферы относят к реакциям *специфической адсорбции*, которые характерны для низких (следовых) концентраций кадмия и происходят на участках высокой селективности. Подобные участки более ион-специфичны, и определяющую роль в конкуренции за связывание на этих участках играет способность к комплексообразованию и устойчивость образующихся комплексов [9]. В экспериментах, описанных в [10, 66], доля специфически адсорбированного кадмия зависела от минерального состава твердых фаз и различалась для изученных поглотителей – монтмориллонит (высокая ЕКО), органическая почва (16,3% ОВ, смешанная минералогия), каолинит-гетит и вермикулит, но в целом составляла около 30% (табл. 2.1).

Полученный порядок специфической адсорбции кадмия изученными поглотителями: вермикулит \approx органическая почва > монтмориллонит > каолинит-гетит – показал, что каолинит и оксиды железа имели более слабую способность удерживать кадмий посредством механизма специфической адсорбции, чем другие поглотители (2 : 1 слоистые силикаты и гумусовые соединения). Изотермы адсорбции были линейны и для трех поглотителей имели положительную отсечку, указывая на постоянное распределение и сорбцию с высоким средством. Данные также соответствовали изотерме Фрейндлиха [66].

Т а б л и ц а 2.1

Доля (%) специфически адсорбированного Cd⁽¹⁾
для различных исходных концентраций кадмия [66]

Исходная концентрация Cd, ppb	Монтмориллонит	Органическая почва	Вермикулит	Каолинит-гетит
15	27,9	45,1	35,7	15,2
30	32,2	31,5	35,8	19,6
45	26,2	28,6	28,9	18,3
69	21,6	29,3	34,0	24,7
75	28,8	–	27,1	29,5
90	22,3	29,6	30,1	25,4
120	32,7	35,2	29,1	25,3
150	29,4	21,6	30,3	21,7

⁽¹⁾ Cd, не экстрагируемый NH₄Cl (1 моль л⁻¹) и последующей обработкой HCl (0,1 моль л⁻¹).

2.4. Общая сорбция

Общая сорбция кадмия указанными выше поглотителями также описывалась линейными изотермами и изотермами адсорбции Фрейндлиха (табл. 2.2). Отсечки линейных графиков были положительными (кроме вермикулита, где отсечка была небольшой и отрицательной). Это указывает на высокое сродство сорбирующего комплекса к Cd. Порядок общей сорбции кадмия был следующий: монтмориллонит > органическая почва > каолинит-гетит > вермикулит. Монтмориллонит имел намного более высокий pH 8,4 точки нулевого заряда (ТНЗ), что заметно увеличивало количество сорбированного Cd благодаря повышению отрицательного заряда твердой фазы, меньшей конкуренции ионов кадмия и водорода за участки сорбции иона, а также формированию умеренных количеств разновидностей $Cd(OH)^+$ в растворе. Тому же порядку следовали отсечки линейных изотерм, а также константы Фрейндлиха K_F (табл. 2.2). Оба параметра можно считать индикаторами относительного сродства поверхности к Cd [66].

При *высоком содержании* кадмия ($> 14 \text{ мг кг}^{-1}$ поглотителя) в суглинистых почвах и донных отложениях, загрязненных тяжелыми металлами, основной механизм удерживания Cd минеральными компонентами поглотителей – обменная адсорбция, на которую приходится до 37% всего кадмия (рис. 2.3) [80]. Фракции карбонатов и оксидов содержали близкие

Т а б л и ц а 2.2

Параметры линейных уравнений и уравнений Фрейндлиха, моделирующих сорбцию кадмия четырьмя поглотителями [66]

Образец	pH	Линейное уравнение ⁽¹⁾	Коэффициент корреляции ⁽²⁾	
Монтмориллонит	$8,4 \pm 0,1$	$q = 23,08 + 54,27 c$	$r = 0,967^{***}$	
Органическая почва	$5,2 \pm 0,1$	$q = 17,64 + 15,99 c$	$r = 0,978^{***}$	
Каолинит-гетит	$5,8 \pm 0,1$	$q = 3,43 + 15,52 c$	$r = 0,997^{***}$	
Вермикулит	$6,0 \pm 0,1$	$q = -0,17 + 9,67 c$	$r = 0,995^{***}$	
Образец	pH	Уравнение Фрейндлиха ⁽¹⁾	Коэффициент корреляции	K_F
Монтмориллонит	$8,4 \pm 0,1$	$\log q = 1,94 + 0,72 \log c$	$r = 0,983^{***}$	87,1
Органическая почва	$5,2 \pm 0,1$	$\log q = 1,53 + 0,66 \log c$	$r = 0,994^{***}$	33,9
Каолинит-гетит	$5,8 \pm 0,1$	$\log q = 1,31 + 0,63 \log c$	$r = 0,978^{***}$	20,4
Вермикулит	$6,0 \pm 0,1$	$\log q = 1,02 + 0,95 \log c$	$r = 0,995^{***}$	10,5

⁽¹⁾ Значение q измеряется в мкг г^{-1} ; c – в мкг л^{-1} .

⁽²⁾ $p < 0,001$. Уровень значимости *, ** и *** здесь и далее см. в табл. 1.1.

количества Cd (около 23%), при этом фракция металла, связанного с карбонатами, увеличивалась с ростом pH. Это может быть обусловлено влиянием растворимости кадмия [109] и легкостью замены Cd^{2+} на Ca^{2+} в кальците. Органически закомплексованного кадмия обнаружено очень немного.



Рис. 2.3. Доли оперативно определенных геохимических фракций Cd в образцах почв и донных отложений (суглинки) с высокой нагрузкой тяжелых металлов [80]

Доля остаточной (HF-растворимой) фракции кадмия относительно невелика (рис. 2.3), и ее компоненты, вероятно, представляли собой захваченный в структуру ион металла, даже когда накопление происходило в течение нескольких лет. Тяжелые металлы в остаточной фракции, скорее всего, связаны с силикатными минералами [80].

Относительную важность для адсорбции Cd минеральной и органической составляющих почв, удобренных осадком сточных вод (ОСВ), определяли в работе [107]. В экспериментах, проведенных авторами [120], применение ОСВ с высоким содержанием Fe и Al не улучшило сродство почв к кадмию ни на одном участке. В почве с более грубой структурой обработка осадком с высоким содержанием Al уменьшила сродство к Cd. Внесение ОСВ, богатого кальцием, наоборот, увеличило сродство к Cd, вероятно, из-за более высокого pH почвы, который сохранялся после применения осадка. Результаты показали, что в почвах влажно-умеренной зоны осадок сточных вод с высоким содержанием железа и алюминия не всегда может эффективно связывать Cd.

Форма соединений железа и алюминия имеет важное значение для поведения тяжелого металла, связанного твердой фазой. Поверхности минеральных оксидов Fe и Al могут удерживать тяжелые металлы посредством хемосорбции, тогда как органически связанные Fe и Al могут ограничивать связывание металла, блокируя участки комплексообразования на органическом веществе (ОВ). Таким образом, более высокие уровни Fe и Al

в составе поглотителя, в зависимости от их химической формы, могут оказывать положительное или отрицательное влияние на его способность сорбировать тяжелые металлы типа Cd [120].

Многие исследования, проведенные с почвами и породами, привели к выводу, что сорбция Cd контролируется процессами комплексообразования с оксидами Fe и Mn и с органическим углеродом [100, 110, 111, 121, 158]. Однако это утверждение не универсально, поскольку показано, что влияние оксидов, ОВ и ЕКО на сорбцию тяжелых металлов варьирует с типом почвы [18, 92, 106, 129]. На влияние слоистых силикатов указывали реже. Однако некоторые исследователи пришли к выводу, что слоистые силикаты и ионный обмен также значимы для сорбции Cd почвами и породами [13, 38, 100, 124].

2.5. Подбор уравнения изотермы адсорбции

Авторы [139] моделировали и прогнозировали адсорбционное поведение кадмия в почвах и породах, широко различающихся по своим физико-химическим характеристикам, с помощью различных уравнений изотермы:

$q = a_0 + a_1bc$	линейное (ср. уравнение 1.5);
$q = a_0 + a_1c + a_2c^2$	квадратное;
$c / q = a_0 + a_1c$	Ленгмюра в линейной форме (c/q от c) (ср. уравнение 1.2);
$c / q = a_0 + a_1c + a_2\sqrt{c}$	Ленгмюра с добавленным членом с квадратным корнем; его обычно называют уравнением Gunagu;
$c / q = a_0 + a_1c + a_2c^2$	Ленгмюра с добавленным квадратичным членом;
$\log q = \log K_F + 1/n \log c$	Фрейндлиха в логарифмической форме (уравнение 1.4);

где c – равновесная концентрация Cd^{2+} (мкг мл^{-1} ; в условиях эксперимента исходная концентрация кадмия в 14 образцах варьировала от 5 до 100 мкг мл^{-1} при 25°C); q – количество адсорбированного Cd (мкг г^{-1}); a_0, a_1, a_2 – эмпирические константы; K_F и $1/n$ – константы уравнения Фрейндлиха. Образцы отбирались на глубине 0–15 см.

Наилучшее приближение давало простое квадратное уравнение, несколько хуже – уравнение Фрейндлиха (см. далее раздел 5.2). Многие авторы [56, 58, 64, 66, 78, 155, 166] также отмечали, что данные по адсорб-

ции кадмия хорошо описываются уравнением Фрейндлиха (см., например, табл. 2.2). Это могло быть обусловлено присутствием слабо окристаллизованных или аморфных адсорбентов с практически непрерывным распределением поверхностных участков по адсорбционной активности, поскольку пригодность уравнения Фрейндлиха для описания процессов адсорбции металлов свидетельствует о высокой неоднородности поверхности поглотителя [5, 11, 152].

3. ВЛИЯНИЕ НА СОРБЦИЮ КАДМИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРОВОГО РАСТВОРА

3.1. pH

При изучении факторов, влияющих на процесс распределения кадмия в системе «вода – порода», особое внимание уделяется содержанию ионов водорода (протонов). Многие авторы [20, 28, 29, 35, 37, 42, 57, 69, 104, 126, 148, 160, 164, 167] в своих исследованиях отмечали, что концентрация протона – один из определяющих параметров адсорбции кадмия, которая приблизительно удваивалась при каждом увеличении pH на 0,5 единицы в интервале pH от 4 до 7 [47]. Подобное явление, вероятно, вызвано снижением в растворе активности протона и концентрации алюминия, оба из которых конкурируют с кадмием за участки сорбции, и увеличением отрицательного заряда на поверхности поглотителя [65]. Другой причиной pH-эффекта может быть формирование при $\text{pH} > 7$ гидроксокомплексов $\text{Me}(\text{OH})^+$ и снижение активности иона металла в растворе [146, 153]. Поэтому pH поглотителя является определяющим фактором, контролирующим распределение кадмия между твердой фазой и раствором.

Зависимость адсорбции кадмия от pH на примере пяти образцов почв и отложений из штата Нью-Джерси (США) изучали в [16]. Характеристики поглотителей представлены в табл. 3.1.

Исходные (*высокие*) концентрации Cd составляли 5×10^{-5} , 1×10^{-4} и 5×10^{-4} моль л^{-1} (5620, 11 240 и 56 200 мкг л^{-1}) в растворе нитрата кадмия. Концентрация Cd, оставшегося в процессе сорбции в растворе после суточной выдержки, определялась для всех пяти образцов при каждом из 10 значений pH. Считалось, что разность между добавленным кадмием и оставшимся в растворе после 24 ч сорбировалась. Значения коэффициента распределения (K_d) для исходной концентрации кадмия 1×10^{-4} моль л^{-1} (11 240 мкг л^{-1}) показаны на рис. 3.1.

Авторы [16] сравнили значения K_d своей серии экспериментов с результатами большого исследования Р. Р. Anderson и Т. Н. Christensen [20], где были получены коэффициенты распределения при природном pH почв и *низких концентрациях* равновесного раствора кадмия (0,7–12,6 мкг л^{-1}). Значения K_d сопоставимы (рис. 3.2) даже при том, что в [16] концентрации кадмия были намного выше. Как следует из результатов [20], при изменении

Характеристики образцов [16]

Образец	Гранулометрический состав, %			ОВ, %	рН	
	песок	ил	глина		H ₂ O	CaCl ₂ , 0,01 моль л ⁻¹
Суглинок Boonton (Union County)	60	27	13	8,6		
Насыпной материал из р. Delaware	85	5	10	1,2	4,77	4,09
Суглинистый песок Downer	87	5	8	0,8	4,74	3,74
Песчаный суглинок Freehold (А горизонт)	92	2	6	0,2	5,22	4,87
Суглинок с включениями обломочного материала Rockaway	54	30	16	4,9	4,69	4,23

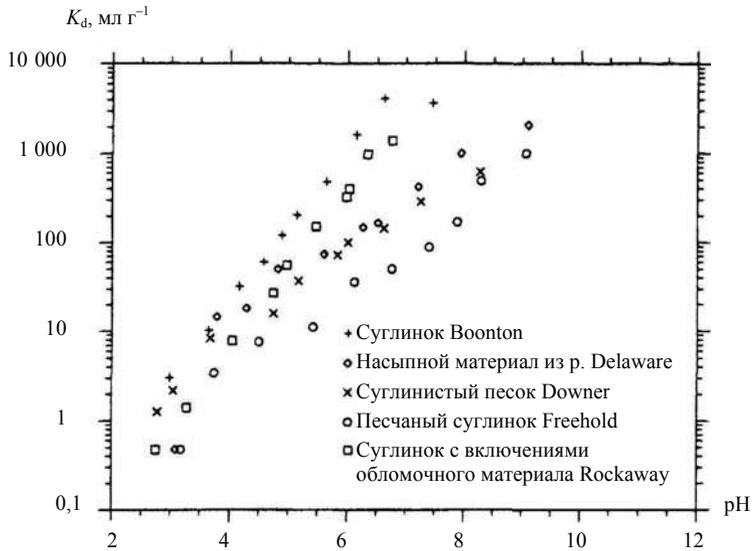


Рис. 3.1. Коэффициент распределения для адсорбции кадмия почвами и отложениями из Нью-Джерси [16]:

Исходная концентрация кадмия 1×10^{-4} моль л⁻¹; отношение «твёрдая фаза / раствор» равно 1 г / 100 мл; фоновый раствор NaNO₃, $I = 0,01$ моль л⁻¹; $T = 25^\circ\text{C}$.

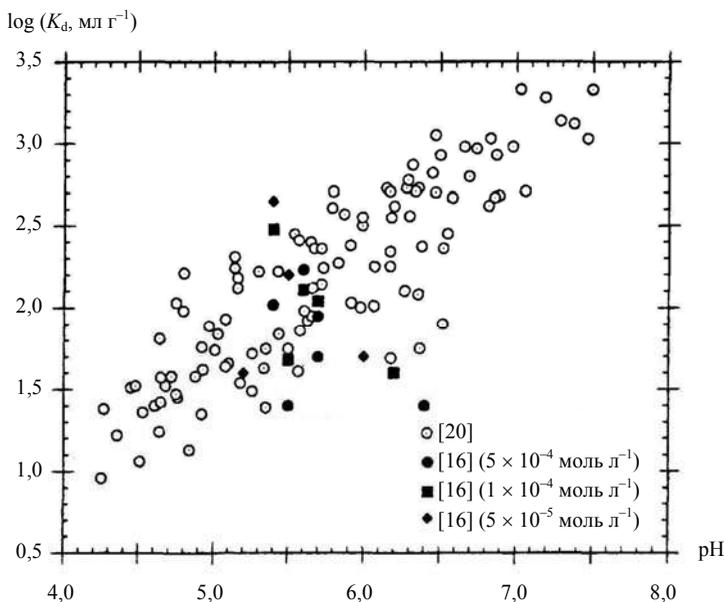


Рис. 3.2. Коэффициент распределения кадмия в почвах в зависимости от pH [16]:

В скобках указаны исходные концентрации кадмия в эксперименте.

pH от 4 до 7,5 коэффициент распределения (а следовательно, и адсорбция) увеличился на три порядка.

Влияние иона водорода на равновесную адсорбцию Cd было также изучено на примере 15 образцов почв и отложений Нью-Джерси [104]. В этом эксперименте адсорбция кадмия также увеличивалась с ростом pH от 3 до 10. При постоянных значениях pH и концентрациях металлов большее поглощение наблюдалось для почв с более высоким содержанием органического вещества. Экспериментальные результаты по адсорбции Cd этими образцами были проанализированы с помощью регрессионной модели для коэффициента распределения, которая соотносит адсорбцию Cd с компонентами твердой фазы: органическим веществом, оксидами железа, алюминия и марганца. Для равновесных концентраций кадмия 97,8–11 124 мкг л⁻¹ значения коэффициентов распределения, $\log K_d$, находились в том же диапазоне, что и для *низкого диапазона концентраций* в исследовании [20] (рис. 3.3). На рис. 3.4 представлены все данные [104], полученные в диапазоне адсорбции (см. пояснение к рис. 2.2) и преобразованные в значения K_d . Построено уравнение регрессии: $\log K_d = -0,552 + 0,455 \text{ pH}$; $r^2 = 0,799$.

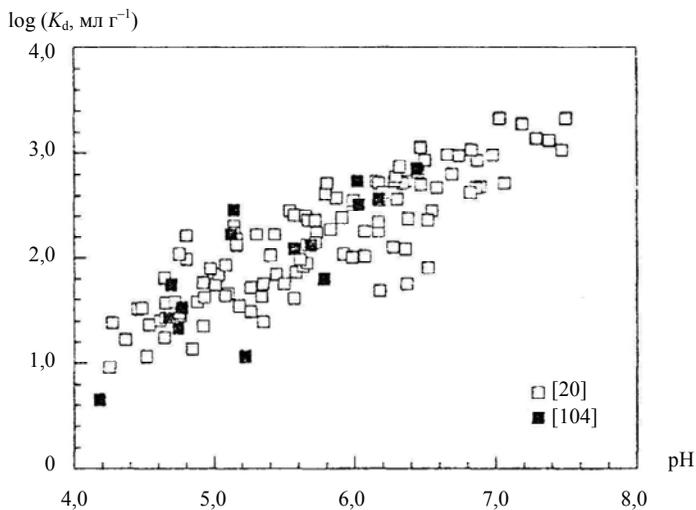


Рис. 3.3. Зависимость $\log K_d$ Cd от pH по данным для сельскохозяйственных почв Дании [20] и для 15 почв и отложений Нью-Джерси при их природном pH [104]

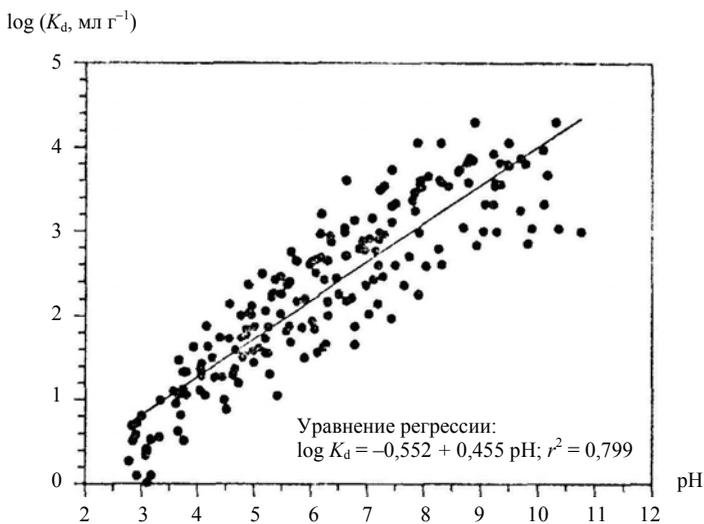


Рис. 3.4. Значение $\log K_d$ как функция pH при адсорбции кадмия на 15 почвах и отложениях Нью-Джерси [104]:

Отношение «твёрдая фаза/раствор» равно 1 г/100 мл; фоновый раствор NaNO_3 , $I = 0,01$ моль л^{-1} ; $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$.

Из приведенных исследований очевидно, что рН является важным фактором, влияющим на распределение кадмия.

При *каждом постоянном значении рН* величина K_d , полученная по экспериментальным данным, высоко коррелировала с расчетным коэффициентом распределения кадмия на органическом веществе в твердой фазе. Нормализация K_d по содержанию ОВ в твердой фазе ($K_{ОВ} = 100 K_d / \%ОВ$) существенно улучшила корреляцию между коэффициентом распределения и рН. Это означает, что содержание органического вещества в этих почвах было значимым параметром и что поверхностные адсорбционные участки преимущественно образованы органическим веществом. Расчет по 15 почвам Нью-Джерси дал уравнение $\log K_{ОВ} = 1,084 + 0,477 \text{ рН}$, причем значение r^2 возросло от 0,799 до 0,927. Результаты применения этого уравнения к 13 почвам Нидерландов показаны в табл. 3.2.

Исследованиями [65] установлено, что между рН 6 и 7 почвы с высоким содержанием ОВ или гидроксидов Fe адсорбировали больше Cd, чем почвы с большим количеством глины типа 2 : 1 даже при том, что последние имели более высокие значения ЕКО. В исследованиях Т. Н. Christensen

Т а б л и ц а 3.2

Прогнозные коэффициенты распределения $K_{ОВ}$ Cd (мл г⁻¹)
для 13 почв Нидерландов [104]

Почва	Органическое вещество, %	рН	K_d	Значение $\log K_{ОВ}$		Прогнозное – измеренное
				измеренное ⁽¹⁾	прогнозное ⁽²⁾	
А	7,0	6,0	810	4,063	3,946	-0,117
В	73,3	4,7	583	2,901	3,326	0,425
С	8,8	7,8	619	3,847	4,804	0,957
Д	39,1	6,0	2 864	3,865	3,946	0,081
Е	2,6	4,0	9,0	2,539	2,992	0,453
F	0,5	5,1	18,0	3,556	3,517	-0,039
G	4,4	6,5	719	4,213	4,184	-0,029
l	2,7	4,2	5,0	2,268	3,087	0,819
J	4,6	7,8	872	4,278	4,804	0,526
K	5,4	6,7	1 211	4,351	4,280	-0,071
L	7,6	4,5	83	3,038	3,231	0,193
M	3,9	5,5	70	3,254	3,707	0,453
N	4,4	6,0	1 294	4,468	3,946	-0,522

⁽¹⁾ Измеренный $\log K_{ОВ} = \log (100 K_d / \%ОВ)$.

⁽²⁾ Прогнозировано по уравнению регрессии $\log K_{ОВ} = 1,084 + 0,477 \text{ рН}$; $r^2 = 0,927$.

адсорбция песчаным суглинком также была чувствительна к рН. Так, в экспериментах [42] в интервале рН 4–7 сорбционная способность песчаного суглинка и глинистого песка возрастала примерно втрое при каждом увеличении рН на единицу. В других экспериментах, проведенных в [44], повышение рН на 1,15 единицы увеличивало коэффициент распределения C_d для песчаного суглинка приблизительно в 7 раз, а для песка – втрое (см. далее в разделе 7.2 табл. 7.6). В *кислых условиях* растворимость C_d повышалась и адсорбция кадмия происходила лишь в небольшой степени.

В *аэробных условиях* при рН от 4 до 6 и при постоянной ионной силе концентрация иона водорода является определяющим фактором адсорбции C_d из-за конкуренции за обменные участки глины [59]. В экспериментах с участием смеси псевдоглеевого чернозема и кварцевого песка изменения рН сопровождалось изменениями подвижности Cd и Mn . В частности, показано, что при рН > 6 подвижность Mn была невелика, но резко увеличилась, когда рН стал ниже 6. В то же время подвижность Cd в этих же условиях возрастала примерно в 3–10 раз, что намного больше ожидаемых значений в этом диапазоне рН. Не наблюдалось никакого изменения подвижности Fe .

Оксиды железа и марганца формируют микрокристаллические (состояние с высокой удельной площадью поверхности) покрытия на силикатных минералах, которые, видимо, действуют как накопители для многих тяжелых металлов. На состояние этих оксидов и, следовательно, их сорбционные свойства влияют реакции с органическим веществом, биологическая активность и изменения рН. Очевидно, рН около 6 – критическое значение для этих оксидов в том смысле, что ниже рН 6 их способность быть «стоком» существенно снижается. В этих условиях подвижность Cd будет, в основном, определяться конкуренцией катионов (включая H^+) за обменные участки глины, тогда как при рН > 6 явления сорбции на оксидах железа и марганца будут дополнительными факторами, способствующими снижению подвижности Cd . Если оксиды марганца действуют как участки сорбции с низкой энергией для Cd , то статус Mn может оказывать некоторое влияние на подвижность Cd . Следовательно, процессы в почвах и породах с изменением рН, влияющие на состояние оксидов Mn , могут приводить к «неожиданному» увеличению подвижности Cd [59]. С другой стороны, авторы [59] связывают увеличение подвижности кадмия с возможной микробиальной активностью.

Таким образом, значение рН раствора – главный фактор, влияющий на связывание кадмия почвами и породами. Возможны реакции комплексообразования на гидроксильированной поверхности адсорбента, которая обычно покрыта слабокислым органическим материалом [105].

3.2. Ионная сила раствора и природа макрокатиона

Увеличение ионной силы порового раствора, I , обычно уменьшает адсорбцию иона металла. Это может быть связано с изменениями активности ионов свободного металла и гидроксоформ MeOH^+ из-за формирования ионных пар, влиянием pH на ионную силу, изменениями электростатического потенциала в плоскости адсорбции, увеличением конкуренции за адсорбционные участки между макрокатионом и ионом тяжелого металла [30, 64, 126, 134]. В некоторых случаях удвоение I не оказывало никакого влияния на количество Cd, адсорбированного *слабо выветрелой* глинистой почвой с преобладанием смектита, тогда как подобное изменение I привело к 50-кратному уменьшению количества Cd, адсорбированного минеральной *сильно выветрелой* почвой [128]. Аналогичные результаты были получены в [126]. Вероятно, такое поведение можно объяснить изменением плотности поверхностного заряда и природы взаимодействия между Cd и поверхностью поглотителя.

При различных соотношениях постоянных и переменных зарядов на поверхности твердой фазы рост ионной силы вызывал снижение количества сорбированного Cd при значениях pH выше *точки нулевого заряда*, тогда как при pH ниже ТНЗ рост ионной силы усиливал сорбцию Cd. По мнению авторов [75], ниже ТНЗ, когда суммарный поверхностный заряд был положительным, происходила специфическая адсорбция кадмия. С другой стороны, можно предположить, что при $\text{pH} > \text{ТНЗ}$ на отрицательно заряженной поверхности растущее количество положительно заряженного макроиона создает конкуренцию иону кадмия (адсорбция уменьшается), тогда как при $\text{pH} < 6$ сорбция макроаниона снижает положительный заряд поверхности, при этом изменяется поверхностный потенциал и уменьшаются силы отталкивания для иона кадмия (адсорбция увеличивается).

В работе [75] приведен пример необычного влияния ионной силы на сорбцию Cd^{2+} природным поглотителем с большим количеством полоторных оксидов и с переменным зарядом в присутствии электролита NaNO_3 (I_{NaNO_3}). При уменьшении ионной силы от 0,015 до 0,001 изотерма сорбции Cd^{2+} изменилась от типа L к типу H (см. рис. 1.1). Очевидно, ион Na^+ эффективно конкурировал с Cd^{2+} за участки неспецифической сорбции при отношении Na/Cd около 3000 ($I = 0,03$ моль л^{-1}), но менее эффективно при Na/Cd = 100 ($I = 0,001$ моль л^{-1}). Однако сорбция Cd^{2+} продолжала наблюдаться и при высоких значениях отношения Na/Cd, указывая, что некоторая доля Cd, вероятно, сорбировалась на специфических участках.

Из *макрокатионов*, обычно присутствующих в поровом растворе, значительное влияние на сорбцию Cd оказывают Al, Ca и Mg. В работе [102] изучали обменную адсорбцию Cd тремя природными поглотителями (табл. 3.3), обработанными хлоридами Al, Ca и Na с исходными концентрациями Cd^{2+} в пределах от 0,41 до 3,21 мкмоль л^{-1} . Одна поверхность (Cecil)

Некоторые свойства поглотителей в исследовании обменной адсорбции [102]

Поглотитель	Литология	Минералогия глинистой фракции	ЕКО, ммоль кг ⁻¹
Cecil	Песчаный суглинок	45% каолинита, 25% вермикулита	59
Winsum	Глинистый суглинок	80% иллита	> 180
Yolo	Илистый суглинок	47% монтмориллонита, 22% слюды	> 180

имела переменный заряд, тогда как другие адсорбенты – преимущественно постоянный заряд поверхности.

Песчаным суглинком Cecil кадмий адсорбировался в меньшей степени (рис. 3.5, результаты для Ca), и влияние концентрации макрокатиона было более выражено, чем для Winsum и Yolo с высокой ЕКО. Это влияние на адсорбцию Cd также зависело от валентности катиона и усиливалось с увеличением как заряда иона ($\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+}$), так и концентрации фонового электролита. Подобные наблюдения были сделаны для Zn и Cu в нескольких песчаных почвах Флориды, США [172]. Авторы [64] также сообщали о снижении адсорбции кадмия с увеличением заряда макрокатиона.

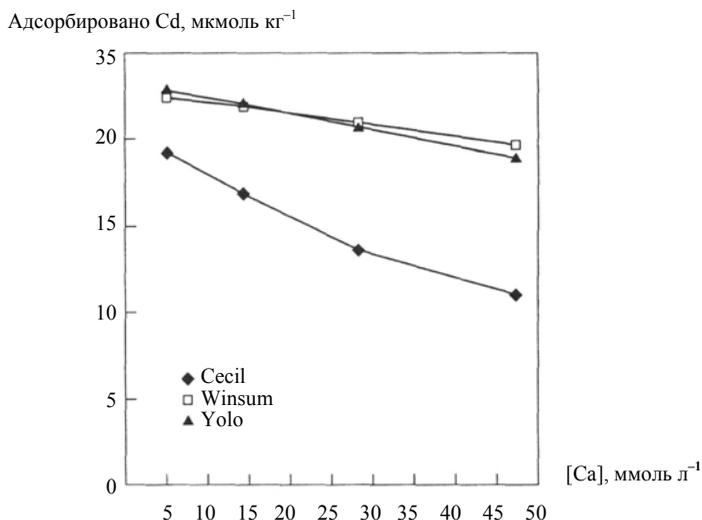


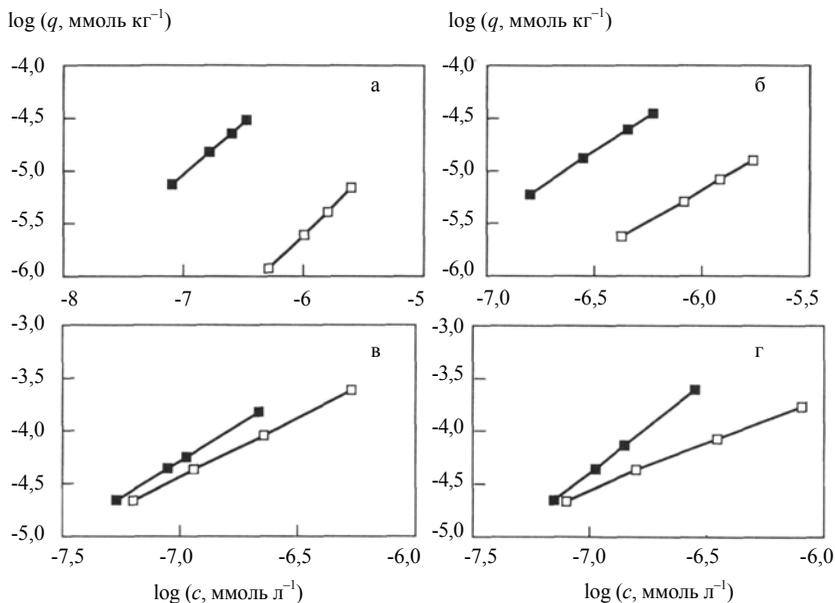
Рис. 3.5. Влияние концентрации кальция на сорбцию кадмия суглинками с различной минералогией (см. табл. 3.3) [128]

Изучение влияния концентрации макроиона на адсорбцию кадмия проводилось в [42]. Показано, что увеличение концентрации Ca^{2+} в растворе от 10^{-3} до 10^{-2} моль л^{-1} понизило адсорбционную способность песчаного суглинка для Cd втрое. Поскольку большинство этих экспериментов проводилось на поглотителях с преобладанием минералов с *постоянным зарядом*, такой эффект мог быть обусловлен либо конкуренцией между макрокатионом и разновидностями Cd, либо влиянием ионной силы на активность иона Cd. Эти результаты имеют значение для адсорбции и подвижности Cd в кислых, сильно выветрелых почвах, где высокие концентрации Al в поровом растворе могут снижать адсорбцию ионов кадмия, увеличивая его подвижность.

В поглотителях с *переменным зарядом* поверхности уменьшение адсорбции может быть связано с влиянием заряда иона на толщину двойного слоя, что проявляется в изменении поверхностного потенциала и плотности заряда на поверхности. Двухвалентные макрокатионы типа Ca^{2+} уменьшают суммарную плотность отрицательного поверхностного заряда на частицах твердой фазы, и это может сказываться на адсорбции ионов металла [126]. Влияние макрокатиона на адсорбцию кадмия зависит от типа поглотителя и его сродства к Cd (рис. 3.6).

Поглотители с **низкой плотностью отрицательного поверхностного заряда** вообще имеют *слабое сродство* к ионам металла, особенно при значениях pH 4–5,0 (например, почвы, богатые полуторными оксидами) [126, 128], и в таких средах тяжелые металлы при некоторых условиях могут стать подвижными. В этих случаях **макрокатион оказывает заметное влияние** на количество адсорбированного Cd, как, например, на рис. 3.6а, б. Здесь при постоянных pH и I замена макрокатиона Na^+ на Ca^{2+} заметно уменьшила количество адсорбированного Cd. Такое снижение адсорбции Cd обусловлено уменьшением суммарной плотности отрицательного поверхностного заряда, но частично могло быть также вызвано конкуренцией между Ca и Cd за адсорбционные участки. Эти результаты контрастируют с данными, полученными для поглотителей с **высоким сродством и большой плотностью поверхностного заряда**, например, для глинистых почв с высоким содержанием органического вещества, в которых при низких уровнях Cd макрокатион оказывает лишь небольшое влияние на количество сорбированного кадмия (рис. 3.6в, г). Следовательно, в поглотителях с высоким сродством, не насыщенных относительно Cd, **макрокатион мало влияет** на его адсорбцию, которая становится заметной при высоких нагрузках Cd.

Влияние ионной силы было отмечено в [99] для фонового электролита $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. В эксперименте по адсорбции кадмия при *низкой ионной силе* небольшое увеличение концентрации кальция вызывало значительное снижение адсорбции и увеличение подвижности кадмия в почвах и породах как с низким, так и с высоким содержанием глин. В тех же условиях при *одинаковой ионной силе* подвижность кадмия была в 10 раз выше в фоновом электролите $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, чем в NaNO_3 .



Фоновый раствор: ■ NaNO_3 , 0,03, моль л^{-1} ; □ $\text{Ca(NO}_3)_2$, 0,01 моль л^{-1}

Рис. 3.6. Влияние макрокатиона на сорбцию кадмия различными поглотителями [128]:

а) минеральная, сильно выветрелая почва; б) сильно выветрелая почва с высоким содержанием полуторных оксидов; в) слабо выветрелая глинистая почва с преобладанием смектита, в поглощающем комплексе присутствует Са; г) глинистая почва с высоким содержанием органического вещества.

Таким образом, **адсорбция кадмия почвами и горными породами зависит от плотности поверхностного заряда и природы макрокатиона** [99].

3.3. Высокие концентрации кальция

При увеличении содержания солей кальция в почвах происходит известкование и, как результат, рост pH, что меняет поведение кадмия. Например, при проведении длительного известкования песчаных и глинистых почв северной Германии происходило повышение pH от 4,1 до 6,9 [60]. Изотермы адсорбции Cd для различных образцов верхних слоев почв, охватывающих диапазон pH от 4,18 до 6,13, показаны на рис. 3.7. Все изотермы

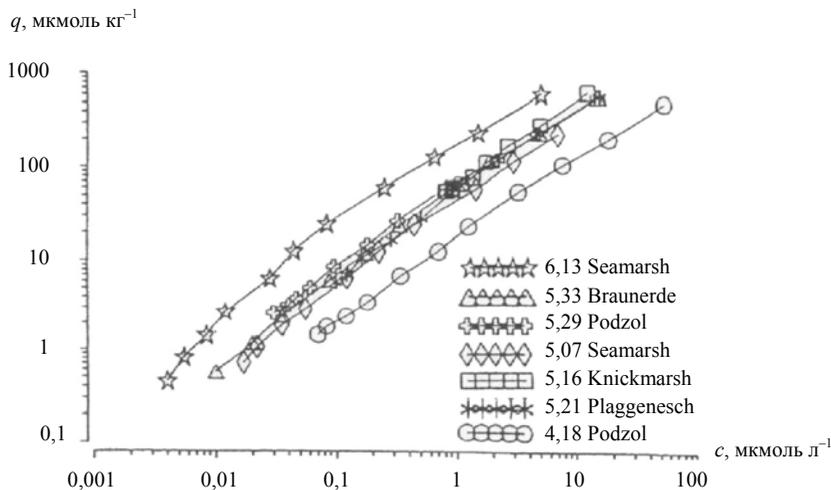


Рис. 3.7. Изотермы адсорбции кадмия (двойная логарифмическая шкала) для различных образцов верхних слоев почв и вариантов рН в экспериментах по известкованию [60]

в логарифмическом масштабе весьма близки к линейным, доказывая пригодность модели Фрейндлиха (уравнения 1.3, 1.4) для выбранных экспериментальных условий.

Близкие пять изотерм в центре рисунка соответствуют пяти почвам со значениями рН между 5,1 и 5,3. Хотя поглотители заметно отличались по содержанию органического углерода в структуре и исходной нагрузке тяжелого металла, их изотермы почти идентичны, что подтверждает доминирующее влияние рН. Изотерма для *неизвесткованной* почвы Podzol с рН 4,18 смещена в сторону большей растворимости, тогда как изотерма для *известкованной* почвы Seamarsh с рН = 6,13 смещена в направлении большего поглощения Cd. Таким образом, отличие только на единицу рН приводит к весьма различной адсорбции Cd.

Влияние рН на адсорбцию кадмия становится еще более заметным, если сравнить различные добавки извести для одной почвы. Например, рис. 3.8 показывает изотермы адсорбции Cd для четырех вариантов рН почвы Podzol. С увеличением рН изотермы смещаются к более высокой сорбции Cd. Для остальных почв поведение было подобным [60].

Несмотря на то, что состав порового раствора и концентрация металла оказывают сильное влияние на адсорбционное поведение кадмия в верхних слоях почвы, рН – наиболее важный фактор [86], за которым следует содержание органического вещества [60]. Поэтому было предложено [55, 164] расширить уравнение Фрейндлиха (1.3), включив дополнительные

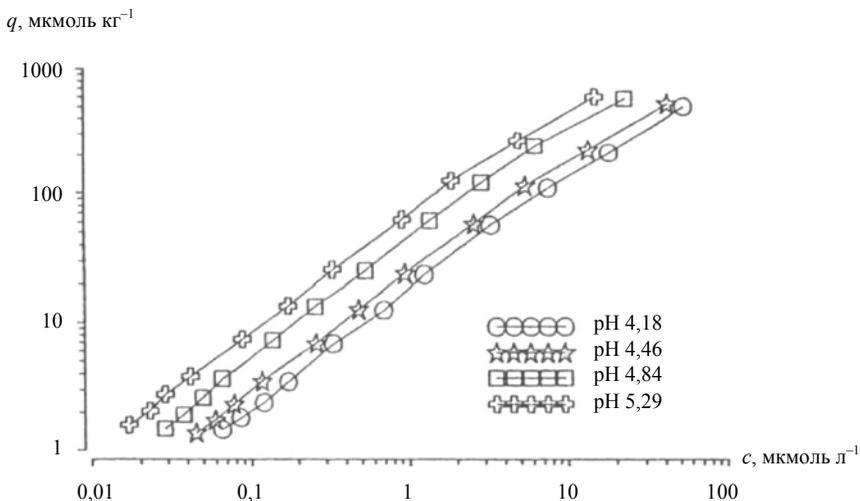


Рис. 3.8. Изотермы адсорбции кадмия для четырех вариантов pH в экспериментах по известкованию почвы Podzol [60]

переменные – pH почвы (в виде активности ионов водорода, моль л⁻¹) и содержание органического углерода (ОУ, % по массе):

$$q = k^* (\text{H}^+)^a \text{ОУ}^b c^{1/n}. \quad (3.1)$$

В работе [60] для каждой почвы рассчитали параметры расширенного уравнения Фрейндлиха (3.1) посредством анализа множественной регрессии логарифмически преобразованных данных. Авторы [60] приняли значение $b = 1$, поскольку изменчивость содержания органического С в пределах каждой почвы была невелика. Табл. 3.4 содержит параметры уравнения 3.1 вместе с коэффициентами детерминации. Эти значения близки к полученным в [164] при моделировании реактивной миграции кадмия ($k^* \approx 2,37 \times 10^{-5}$, $a = 0,5$, $b = 1$, $1/n = 0,85$ при ОУ в диапазоне 0,8–4,0%, pH 3,4–6,4; в отличие от табл. 3.4 q измерялось в моль кг⁻¹, c – в моль м⁻³). Поскольку значения a и $1/n$ четырех уравнений мало отличаются (табл. 3.4), свойства почвы (кроме pH и органического С), как видно, оказывают влияние главным образом на параметр k^* .

Данные для сорбции Cd всеми образцами почв объединили, чтобы получить коэффициенты обобщенного уравнения типа Фрейндлиха (3.1), уже не фиксируя $b = 1$. Это уравнение описывает экспериментальные данные с $R^2 = 0,98^{***}$:

$$q = 0,097 (\text{H}^+)^{-0,536} \text{ОУ}^{0,427} c^{0,941}.$$

Параметры и коэффициенты детерминации расширенного уравнения Фрейндлиха⁽¹⁾ для различных почв (параметр $b = 1$) [60]

Почва	k^*	a	$1/n$	R^2
Podzol	0,032	-0,561	0,886	0,994 ^{***}
Seamarsh	0,098	-0,506	0,973	0,976 ^{***}
Plaggenesch	0,021	-0,617	0,987	0,989 ^{***}
Knickmarsh	0,123	-0,438	0,885	0,981 ^{***}

⁽¹⁾ q измеряется в мкмоль кг^{-1} , c – в мкмоль л^{-1} .

Если сорбция в поверхностных почвах контролируется только рН и содержанием органического вещества, то это уравнение может правильно описать процесс адсорбции кадмия. Оно будет по крайней мере приблизительно верно в диапазоне условий проведенных экспериментов (фоновый раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 моль л^{-1} , концентрации Cd 0,00–100 мкмоль л^{-1}) [60]. Другие примеры использования уравнения 3.1 см. ниже в разделе 7.3 (уравнение 7.1).

В работе [132] изучена сорбция / десорбция кадмия тремя насыщенными кальцием известкованными почвами в присутствии различных солей Са. Поглощение Cd лучше описывалось кривой из двух частей, соответствовавших различным уравнениям Фрейндлиха (1.4). Авторы предположили, что часть I изотермы характеризует удержание адсорбционными участками с высоким сродством к Cd, а часть II – смесь высоко специфических и неспецифических адсорбционных участков (рис. 3.9).

Часть I изотермы представляет исходные концентрации Cd 0,01, 0,1, 1 и 10 мг л^{-1} . Наклон линии здесь фактически равен единице, указывая на постоянное увеличение количества кадмия, удержанного твердой фазой, с ростом концентрации Cd в растворе (постоянное распределение). Часть II графика представляет адсорбцию Cd при исходных концентрациях 100 и 1000 мг л^{-1} . Наклон линии здесь меньше, чем в части I (рис. 3.9), и отражает замедляющийся рост количества Cd, удержанного в почве, при более высоких исходных концентрациях Cd в растворе. Расчеты показывают возможность осаждения CdCO_3 из раствора кадмия 1000 мг л^{-1} , которое может дать формы изотерм адсорбции, отличные от наблюдаемых в насыщенных растворах. Как отмечают авторы [2], в карбонатных почвах органическое вещество не фиксирует кадмий. Параметры уравнения Фрейндлиха при адсорбции кадмия тремя насыщенными известковыми почвами представлены в табл. 3.5.

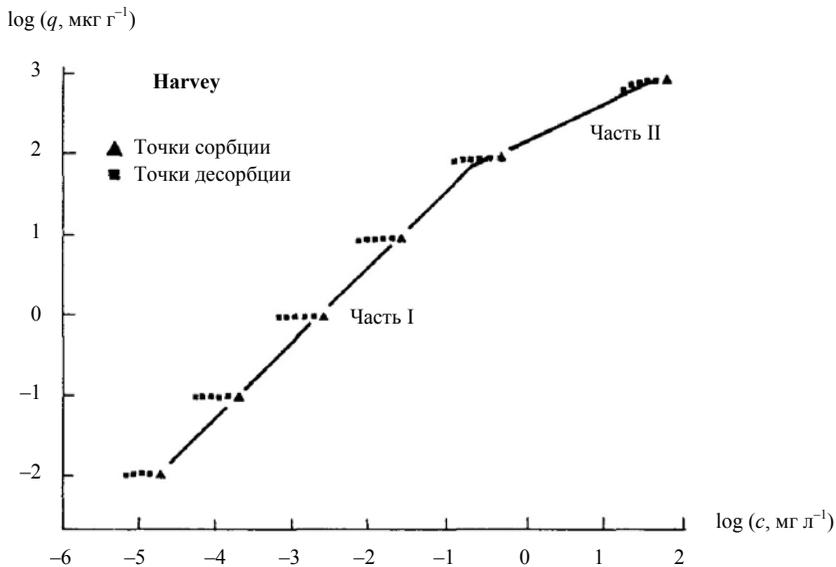


Рис. 3.9. Сорбция / десорбция кадмия почвой Harvey [132]

Т а б л и ц а 3.5

Параметры Фрейндлиха для сорбции Cd тремя известковыми почвами (фоновый раствор CaCl_2 $0,005$ моль л^{-1}) [132]

Почва	Часть I ⁽¹⁾		Часть II ⁽²⁾	
	K_F	$1/n$	K_F	$1/n$
Harvey	303	0,95	137	0,46
Glendale	1 949	1,04	337	0,53
Lea	878	0,98	177	0,53

⁽¹⁾ Включает сорбцию Cd из растворов с исходной концентрацией 0,01, 0,1, 1 и 10 мг л^{-1} .

⁽²⁾ Включает сорбцию Cd из растворов с исходной концентрацией 100 и 1000 мг л^{-1} .

Таким образом, состав почвенного раствора и концентрация кадмия оказывают сильное влияние на процесс адсорбции в верхних слоях изученных почв, но при этом, безусловно, pH – самый важный фактор.

Была измерена сорбция кадмия на кальците в большом диапазоне исходной концентрации металла (10^{-8} – 10^{-4} моль л^{-1}) при постоянной ионной силе ($I = 0,1$) в равновесных суспензиях $\text{CaCO}_3(\text{тв})$ – $\text{CaCO}_3(\text{водн})$ с различ-

ными рН [170]. Геохимические расчеты показали, что при более высокой начальной концентрации кадмия (10^{-5} – 10^{-4} моль л⁻¹) равновесные растворы насыщались дискретными твердыми фазами сорбата – CdCO₃(тв), т. е. концентрации кадмия управлялись растворимостью. Однако при концентрациях металла ниже насыщенности твердой фазы наблюдалась существенная сорбция. Была построена модель сорбции двухвалентных металлов (Me), включающая состав водных форм и обмен Me^{2+} – Ca^{2+} на катион-специфических поверхностных участках, которая хорошо описывала большинство данных. Химическая природа поверхностного комплекса, использованного в этой модели, была неспецифической и могла представлять либо гидратированный, либо дегидратированный поверхностный комплекс или поверхностный осадок. Для Cd одна константа обмена могла описывать сорбцию металла в широком диапазоне рН, концентрации Ca и поверхностной концентрации. Результаты позволяют предположить, что кадмий дегидратирует вскоре после своей адсорбции на кальците и формирует осадок на поверхности [3, 170].

3.4. Конкуренция с другими металлами

Влияние сопутствующих катионов на сорбцию кадмия проявляется непосредственно через конкуренцию за адсорбционные участки и может быть существенным. Сорбция Cd²⁺ зависит от разновидностей макрокатиона электролита и возрастает в порядке Al < Ca < K < Na. Подобная тенденция отмечалась при адсорбции Cd²⁺ в растворах Na⁺ и Ca²⁺ [30, 102].

При одновременном присутствии смеси тяжелых металлов Ni, Co и Zn (или Cr, Cu и Pb) сорбция кадмия в верхнем слое почв, отобранных на трех сельскохозяйственных участках Дании, резко снижалась и K_d кадмия уменьшался в 2–14 раз [45]. Коэффициенты распределения кадмия в отсутствие и в присутствии указанных элементов были определены экспериментально и показаны на рис. 3.10.

Все изотермы сорбции кадмия (со смесью конкурирующих металлов и без них) были линейными до равновесной концентрации кадмия $c = 40$ мкг л⁻¹. Влияние цинка на кадмий было сильнее, чем влияние кобальта и никеля, действие которых было примерно одинаковым (при постоянных концентрациях металлов). Для двух других почв (163С при рН 6,65 и 167С при рН 5,5) с увеличением концентрации цинка в фоновом растворе CaCl₂ происходила десорбция кадмия, и при повышении концентрации Zn до 100 мкг л⁻¹ коэффициент распределения кадмия значимо снижался. При концентрации Zn 700 мкг л⁻¹ K_d кадмия для почвы 167С уменьшился вдвое [46]. В исследовании [167] коэффициент корреляции кадмия с цинком в почвенных профилях (по 9 профилей на четырех участках) был очень высоким – 0,89, что указывает на почти сходное поведение этих металлов, обусловленное их близкими химическими свойствами.

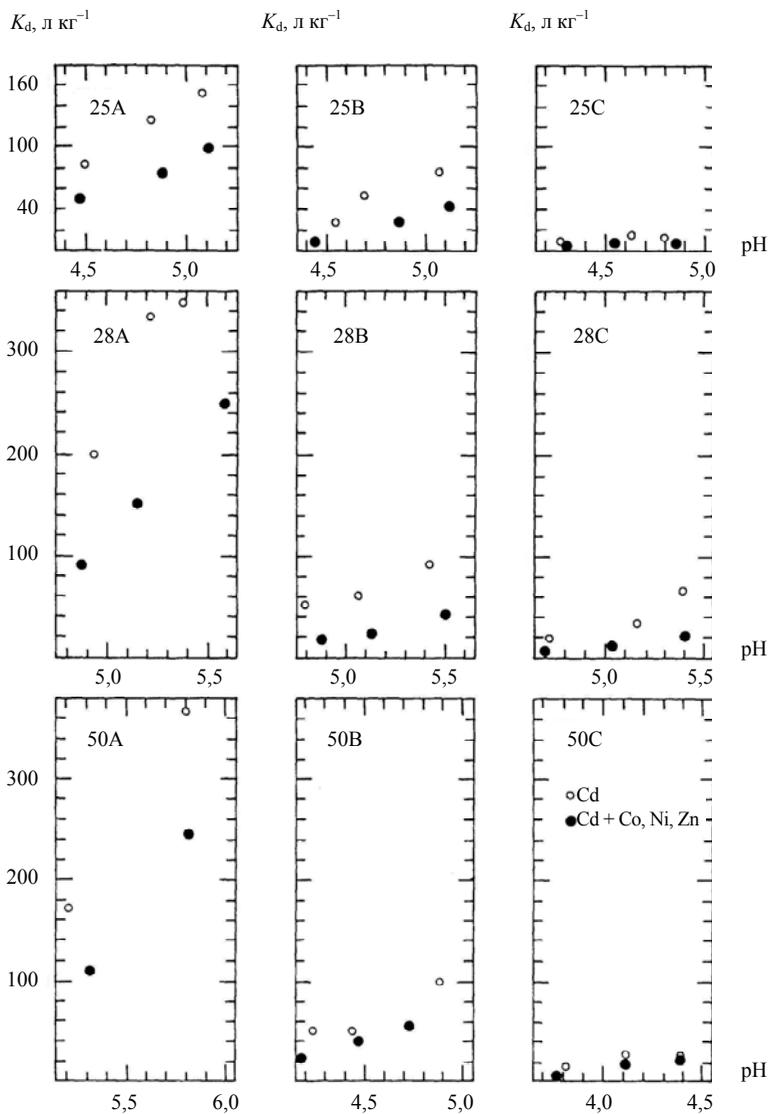


Рис. 3.10. Коэффициент распределения Cd в верхних слоях почвы и в подпочвах при совместном присутствии с Ni, Co и Zn или при их отсутствии для различных pH раствора [45]:

Представлены данные для образцов почв № 25, 28 и 50 с глубин А (0–0,2 м), В (0,2–0,5 м) и С (0,5–1,0 м).

4. РОЛЬ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В АДСОРБЦИИ И МИГРАЦИИ КАДМИЯ

В зависимости от природы поглотителя и свойств поверхности присутствие различных ионов лигандов может увеличивать, уменьшать или не оказывать никакого влияния на адсорбцию кадмия.

4.1. Неорганические лиганды

В поровых растворах кадмий формирует растворимые комплексы с неорганическими и органическими лигандами (кристаллохимический радиус иона Cd^{2+} – 0,097 нм, электроотрицательность – 1,46 [136]). Формирование этих комплексов изменяет подвижность Cd в почвах и породах: в зависимости от константы комплексообразования в растворе могут образовываться комплексы металлов с неорганическими лигандами, которые конкурируют за ион металла с поверхностью твердой фазы. При этом сорбция металлов обычно снижается, но в некоторых случаях она может и возрасти, если сформировавшийся комплекс металл–лиганд впоследствии сорбируется поверхностью.

Поглотители с высоким сродством к анионам лиганда могут увеличивать адсорбцию иона металла посредством модификации плотности заряда поверхности. В сильно выветрелых почвах адсорбция лиганда на поверхностях глины увеличивает поглощение металла. Адсорбция такими почвами специфически сорбированных лигандов типа фосфата (PO_4^{3-}) и сульфата (SO_4^{2-}) может способствовать адсорбции кадмия благодаря увеличению отрицательного поверхностного заряда [125, 127]. Рост поглощения в присутствии ионов SO_4^{2-} , вероятно, связан с низкой активностью ионов Ca^{2+} , вступающих в конкуренцию с ионами Cd^{2+} , из-за формирования растворимого комплекса CaSO_4^0 [132]. Комплексообразование металл–лиганд в растворе и последующее уменьшение заряда катиона снижает адсорбцию металла [75].

С хлорид-ионом (Cl^-) кадмий образует различные комплексы, и при относительно умеренных концентрациях Cl^- в поровых растворах ($\sim 0,03$ моль л^{-1}) формируются устойчивые и подвижные комплексы CdCl_2 , CdCl_3^- , CdCl_4^{2-} (рис. 4.1). Таким образом поддерживаются относительно

высокие концентрации кадмия в поровом растворе и снижается его адсорбция [134]. С нитрат-ионом (NO_3^-) кадмий практически не образует комплексов (рис. 4.1), и, как следствие, сорбция Cd, например, песчаной почвой в присутствии NO_3^- бывает сильнее, чем в присутствии СГ [30, 70].

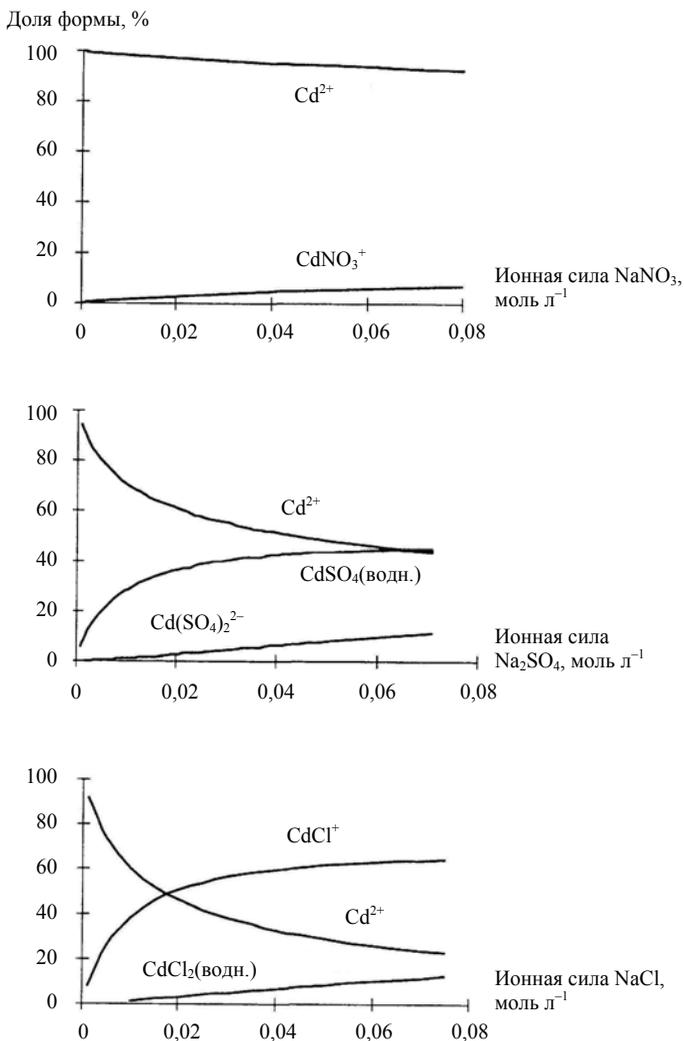


Рис. 4.1. Распределение разновидностей кадмия как функция ионной силы фонового раствора NaNO_3 , Na_2SO_4 или NaCl , рассчитанная MINTQA2 при pH 7,0 и концентрации кадмия $[\text{Cd}^{2+}] = 10$ ммоль л^{-1} [75]

В работе [136] исследована адсорбция кадмия каолином и монтмориллоном в зависимости от химического состава макроионов фонового раствора. Значения pH_{50} (pH , при котором 50% металла сорбируется и 50% находится в растворе) для сорбции кадмия представлены в табл. 4.1. Среди изученных анионов ClO_4^- практически не влиял на адсорбцию кадмия.

Т а б л и ц а 4.1

Расчитанные MINTEQ состав форм кадмия в растворе и значения pH_{50} в присутствии различных лигандов и сорбентов (диапазон pH 5,5–7,5) [136]

Суспензия	Форма Cd	Доля, %	pH_{50}	
			Каолинит	Монтмориллонит
$Ca(ClO_4)_2$	Cd^{2+}	100	4,49	4,66
$CaCl_2$	Cd^{2+}	49	6,20	5,70
	$CdCl^+$	48	–	–
	$CdCl_2^0$	3	–	–
$CaSO_4$	Cd^{2+}	62	5,62	5,95
	$CdSO_4^0$	38	–	–

В почвах аридной зоны, где обычны высокие концентрации хлорид-иона и преобладают слоистые силикаты – монтмориллонит и вермикулит (оба из которых не адсорбируют анионы), кадмий может легче вымываться из профиля почвы, особенно в условиях орошения. Это необходимо учитывать при установлении для ирригационных вод безопасных пороговых уровней кадмия, которые должны быть ниже, чем для более влажных территорий, главным образом из-за большей вероятности загрязнения подземных вод этим токсичным металлом [64].

4.2. Органические лиганды

В отличие от неорганических анионов органические соединения образуют с тяжелыми металлами достаточно прочные комплексы. Устойчивость растворимых металлорганических комплексов в природных водных средах выше, чем неорганических комплексов соответствующих металлов, что влияет на их миграцию и накопление в отложениях [8, 83]. В зависимости от pH , ионного состава, природы и концентрации растворенного органического вещества (РОВ) тяжелые металлы могут образовывать химические формы с различной сорбционной способностью.

Из природных органических соединений хорошо известны гумусовые соединения: гуминовые (ГК) и фульвокислоты (ФК), образующиеся в почвах и породах из остатков растений или почвенного гумуса, а водные соединения – из водных или наземных растений. Эти кислоты составляют 50–90% природного органического вещества, присутствующего в подземных водах. Максимальное содержание гумусовых соединений отмечается в верхних водоносных горизонтах, химический состав которых формируется под влиянием процессов, происходящих в почвенном покрове. Концентрация фульвокислот в подземных водах верхних горизонтов может достигать 100 мг л^{-1} , при этом отношение ФК : ГК составляет 10 : 1 [8]. Тяжелые металлы предпочтительно комплексуются фульво- и гуминовыми кислотами высокого молекулярного веса. Связь с металлом осуществляется прежде всего с функциональными группами карбоновых, фенольных кислот (участки 1-го типа – более устойчивые комплексы), а также с карбонильными и аминогруппами (участки 2-го типа – менее устойчивые комплексы) [83]. Отмечено, что при более низкой ионной силе гумусовые соединения увеличивают молекулярный вес с ростом pH [138]. Природа взаимодействий металла с ГК и ФК как с природными хелатами позволяет понять роль органических соединений в миграции металлов в окружающей среде.

Фульвокислоты более растворимы по сравнению с ГК, и число связывающих участков в молекуле ФК возрастает с увеличением pH. Используя модель Скотчарда, авторы [76] определили условную константу устойчивости¹ комплекса кадмия с водной фульвокислотой ($K_{\text{усл}}$, л моль⁻¹) при pH 7: $\log K_{\text{усл}} = 4,80 \pm 0,20$; для почвенной фульвокислоты в работе [135] получено значение $\log K_{\text{усл}} = 4,90$. Хотя порядок величины константы тот же самый, фульвокислота, выделенная из водной фазы, все же оказалась более слабым комплексообразователем для Cd, чем почвенная ФК. Комплексообразующая способность растворимой почвенной ФК для нескольких металлов при pH 5–7 была изучена методом диализа [138]. Значение условной константы устойчивости зависело от pH и концентрации ФК и, как правило, возрастало с ростом pH. Для кадмия значение $K_{\text{усл}}$ увеличилось от $1,7 \times 10^3$ л моль⁻¹ при pH 4 до $4,3 \times 10^4$ л моль⁻¹ при pH 8. Повышение концентрации ФК в 8 раз уменьшило условную константу устойчивости для кадмия на 55%.

Были проведены исследования связывания кадмия с растворимыми гуминовыми кислотами из озерных донных отложений в системе с концентрацией ГК 250 мг л^{-1} в диапазоне значений pH раствора от 3 до 10 при исходных концентрациях Cd 5, 10 и 50 мкмоль л⁻¹ (0,56, 1,12 и 5,6 мг л⁻¹) [6, 7]. Показано, что с увеличением pH концентрация свободного кадмия

¹ В выражение условной константы входит общая концентрация всех форм свободного ФК при данном pH. $K_{\text{усл}} = K_{\text{уст}} \cdot \alpha$, где α – доля незакомплексованного иона ФК.

уменьшалась, а связанного с ГК – возрастала. При этом с ростом исходной концентрации кадмия доля металла, закомплексованного с ГК, снижалась (рис. 4.2). На графике заметны две ступени при формировании комплексных соединений. Первая ступень при pH 3–4, вероятно, соответствует связыванию кадмия с карбоксильными группами ГК, растворимость которых при этих значениях pH возрастает. При pH от 4 до 5 наблюдается медленный рост, так как в этих условиях основная часть карбоксильных групп связана, а фенольные остаются недиссоциированными. При pH 5–7 происходит комплексообразование с фенольными группами. Дальнейшее снижение доли кадмия, связанного в комплексы с ГК, обусловлено гидролизом Cd. При pH < 3 присутствие ГК не оказывает влияния на поведение кадмия, так как в этих условиях соединения ГК полностью протонированы и нерастворимы. Рассчитаны средние значения констант сродства Cd с ГК: для карбоксильных групп $pK = 4,60 \pm 0,12$; для фенольных групп $pK = 7,50 \pm 0,08$ [6].

В экспериментах Р. Вурба [36] с различными металлами и гумусовыми соединениями (ГС) природных вод в системе с хелатирующим ионообменником на основе целлюлозы (pH 8, содержание ГС и целлюлозы по 2 г л⁻¹, 80 мг л⁻¹ каждого металла) получены коэффициенты распределения кадмия на целлюлозе в присутствии ГС – $K_d = 460$ мл г⁻¹, а в отсутствие ГС – $K_d = 3250$ мл г⁻¹, т. е. гумусовые соединения удержали в растворе основную часть кадмия, которая в отсутствие ГС была бы адсорбирована экспериментальной твердой фазой.

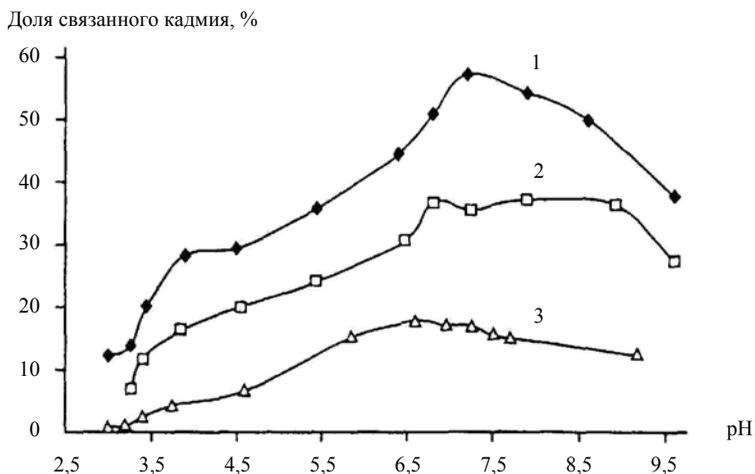


Рис. 4.2. Зависимость комплексообразующей способности ГК от величины pH [6, 7]

Исходная концентрация кадмия: 1) 5 мкмоль л⁻¹, 2) 10 мкмоль л⁻¹, 3) 50 мкмоль л⁻¹.

С другой стороны, сами гумусовые соединения (ГК, ФК) способны прочно связываться с минеральными поверхностями посредством специфической адсорбции и с протонированными поверхностными гидроксильными группами посредством лигандного обмена, предоставляя таким образом дополнительные адсорбционные центры для связывания металлов. Следовательно, адсорбированные гумусовые соединения могут повышать адсорбцию металлов твердой фазой. Однако адсорбированные ГС в свою очередь способны блокировать адсорбционные центры поглотителя, что в итоге приведет к снижению адсорбции металлов [7].

При сравнении адсорбции кадмия (исходная концентрация 10 мкмоль л^{-1}) на каолине в присутствии и в отсутствие растворимых ГК отмечено, что в кислой и нейтральной областях ГК увеличивают сорбцию металла (рис. 4.3). При дальнейшем повышении pH (> 7) присутствие ГК подавляет адсорбцию кадмия по сравнению с чистым каолином за счет образования растворимых металлорганических комплексов. Учитывая способность ГК сорбироваться минеральными поверхностями, можно ожидать, что при низких значениях pH влияние органического вещества на адсорбцию металлов будет наибольшим. В этих условиях растворимость ГК мала и они легко адсорбируются твердой фазой. В свою очередь, в кислых условиях катионы металлов сорбируются слабо. При низких значениях pH формирование органоминеральной поверхности способствует адсорбции металлов [6, 7].

Доля связанного кадмия, %

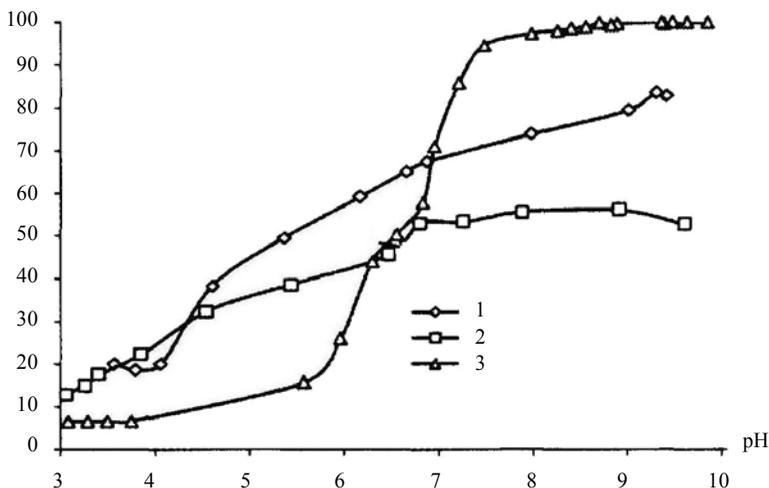


Рис. 4.3. Сравнительная характеристика связывания кадмия в тройной и двойных системах: 1) в присутствии каолина и ГК, 2) в присутствии ГК без каолина, 3) в присутствии каолина без ГК [6]

На примере нескольких типов органических соединений: ГК, альгиновая кислота (АК), этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) и нитрилотриуксусная кислота (НТА), – показано влияние природы органического вещества на адсорбцию кадмия (исходная концентрация 15 мг л^{-1}) каолинитом при рН 5 и постоянном отношении металл / лиганд (рис. 4.4) [73]. При низкой концентрации гуминовой кислоты содержание растворенного кадмия резко снижается, оставаясь примерно постоянным до концентрации ГК 250 мг л^{-1} , и затем начинает возрастать (рис. 4.4а). При этом условные константы устойчивости комплексов кадмия с ростом концентрации ГК уменьшаются; близкие результаты получены и другими авторами (табл. 4.2). Подобная картина наблюдается для АК и НТА (рис. 4.4б, г). Однако ЭДТА всегда удерживает кадмий в растворенном состоянии (рис. 4.4в).

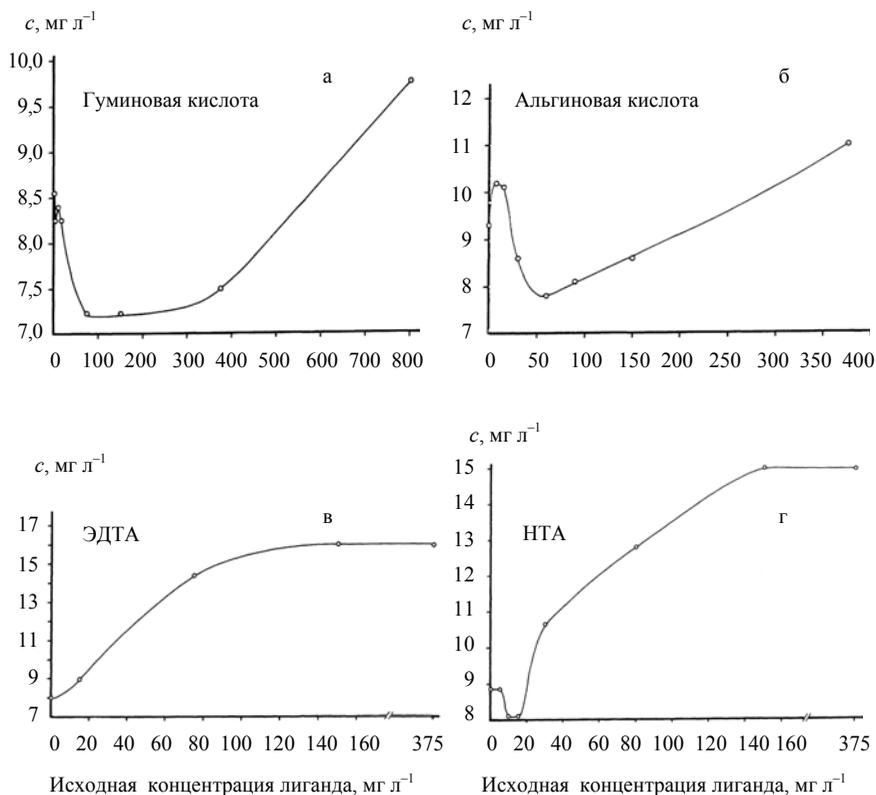


Рис. 4.4. Равновесный растворенный кадмий при варьировании исходных концентраций лигандов [73]

Условные константы устойчивости ($\log K_{\text{уст.}}$, л моль⁻¹) кадмий-гуминовых комплексов для различных концентраций ГК и значений pH [91]

ГК, моль л ⁻¹ (1)	pH		
	5	6	7
5×10^{-6}	5,57	5,87	6,02
$1,25 \times 10^{-5}$	5,31	5,66	5,92
$2,5 \times 10^{-5}$	5,08	5,47	5,88

(1) Принят средний молекулярный вес 1000, 55% углерода.

Изотермы адсорбции кадмия Na-насыщенным каолинитом в присутствии и в отсутствие органического компонента показаны на рис. 4.5; изотермы носят линейный характер. При *фиксированном отношении лиганд / кадмий* коэффициент распределения кадмия на каолините при pH 5 в присутствии органических соединений ГК и АК возрастает (рис. 4.5а, б). Гуминовая и альгиновая кислоты проявляют высокое сродство к каолиниту и сорбируются на 50 и 85% соответственно, при этом формируется новая поверхностная фаза, на которой может происходить адсорбция кадмия.

Таким образом, помимо природных органических соединений, сильные хелатирующие агенты типа оксалатов, цитратов или ЭДТА могут существенно влиять на сорбцию металлов в зависимости от характера поглотителя. Изучение адсорбции кадмия монтмориллонитом и гидроксидом алюминия-монтмориллонитом в присутствии изменяющихся концентраций *оксалат-иона* в фоновом электролите показало, что адсорбцию сильно ингибировало формирование комплексов Cd–оксалат. В отсутствие оксалата эти минеральные поверхности имеют чрезвычайно высокое сродство к Cd [144]. В экспериментах [75] оксалат-ион не влиял на сорбцию Cd твердой фазой с постоянным зарядом (слоистые силикаты), но резко усиливал сорбцию Cd почвами с переменным зарядом (оксиды железа).

В присутствии ЭДТА сорбция Cd почвами с переменным зарядом увеличивалась незначительно, а в почвах с постоянным зарядом сорбция вообще не наблюдалась, пока не был связан весь ЭДТА. *Цитрат-ион* уменьшал сорбцию металла как глинами, так и оксидами железа с наибольшим снижением в случае почв с постоянным зарядом поверхности. Органические соединения, подобно производным *ацетат-иона*, оказывали минимальное влияние на сорбцию кадмия оксидами железа и никак не влияли на сорбцию слоистыми силикатами с богатым содержанием органического вещества, независимо от его концентрации [75].

Для поглотителей с переменным зарядом, где ОВ присутствует в существенных количествах, значение точки нулевого заряда будет очень низким.

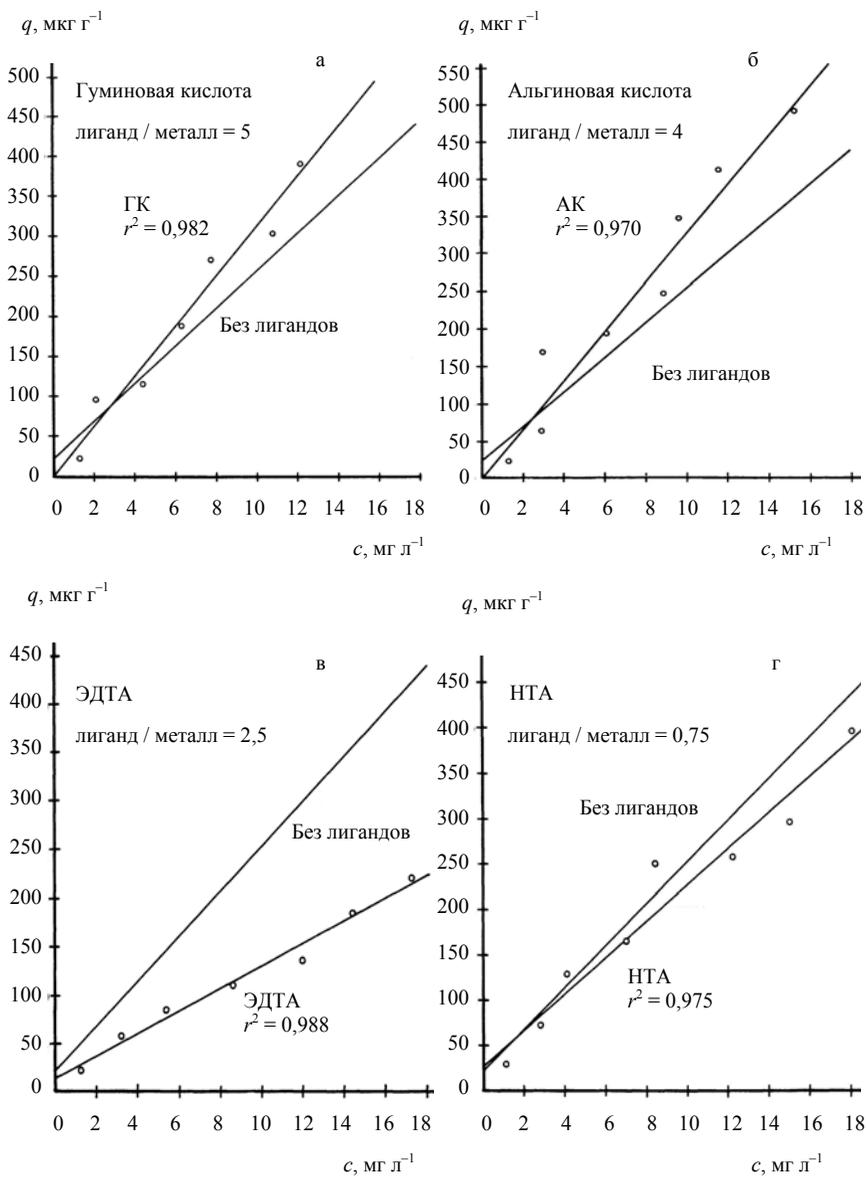


Рис. 4.5. Адсорбция Cd на Na-насыщенном каолините при фиксированном отношении лиганд / кадмий [73]

Органические лиганды специфически адсорбируются на поверхности поглотителя, снижая при этом ТНЗ. В этих условиях адсорбция металлов увеличивается. Например, для верхнего горизонта тропической почвы из-за присутствия ОВ ТНЗ составляла около рН 3,9, тогда как для более глубокого горизонта – около рН 6 [128]. При рН, типичных для полевых условий (~6) и близких к ТНЗ, только малые количества катионов металлов могут удерживаться в обменной форме. Следовательно, подвижность катиона, вероятно, будет выше в подпочвах, где при рН окружающей среды суммарный отрицательный заряд ниже, чем в верхних слоях почвы, содержащих заметное количество ОВ. Из-за очень низкой ЕКО металлы могут легко десорбироваться из профиля, как только емкость верхнего слоя почвы будет превышена. Чтобы образовался заряд, необходимый для увеличения способности поглотителя удерживать металлы, следует либо понизить ТНЗ почвы посредством добавления специфически сорбируемых лигандов, либо повысить рН посредством известкования, которое увеличивает ЕКО системы. С другой стороны, специфически сорбированные *катионные лиганды* оказывают противоположное действие, уменьшая суммарный отрицательный заряд [128].

Полученные результаты показали, что на процесс сорбции кадмия влияет как заряд поверхности и природа поглотителя, так и природа органического лиганда [73, 74].

5. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СОРБЦИЮ КАДМИЯ

5.1. Свойства твердой и жидкой фаз

Связь сорбции Cd с различными свойствами поглотителя изучали многие авторы (табл. 5.1). Помимо того, что сделанные ими выводы различаются, следует отметить два аспекта. Во-первых, во всех приведенных исследованиях, кроме двух, использовались очень высокие концентрации Cd: порядка нескольких сотен миллиграммов в килограмме твердой фазы, или примерно в 500 и более раз выше, чем содержание Cd в незагрязненной почве. Концентрация Cd 500 мг кг^{-1} соответствует 5–20% ЕКО поглотителя, и при таких высоких нагрузках процесс сорбции, вероятно, подобен ионному обмену, когда доминируют участки с умеренной энергией связи. Компоненты твердой фазы, предоставляющие эти участки, не обязательно отвечают за сорбцию Cd при низких концентрациях, важных для экологических проблем. Содержание Cd в умеренно загрязненной почве может составлять только 0,01% ЕКО [47]. Во-вторых, во многих из указанных исследований рассмотрено небольшое количество образцов, т. е. выборка могла быть слишком мала для регрессионного анализа связей со многими параметрами.

Коэффициенты распределения кадмия при его низком содержании (раствор $0,2\text{--}3,0 \text{ мкг л}^{-1}$, твердая фаза $0,044\text{--}1,1 \text{ мг кг}^{-1}$) получил Т. Н. Christensen для почв с 17 сельскохозяйственных опытных станций Дании (21 профиль, охватывающий почвенные и непочвенные горизонты, в виде образцов с трех глубин – А (0–0,2 м), В (0,2–0,5 м), С (0,5–1,0 м)) [47]. Значения K_d составляли от 15 до 2450 л кг^{-1} . Около 40% образцов имели значения K_d ниже 200 л кг^{-1} . Среднее по всем измеренным значениям K_d составляло 635 л кг^{-1} . При низких равновесных концентрациях Cd ($< 20 \text{ мкг л}^{-1}$) изотерма сорбции была приблизительно линейной [45], и следовательно, значение K_d отражало распределение Cd между твердой фазой и раствором независимо от фактического количества сорбированного Cd. Построенные в [47] регрессионные модели показывают коэффициенты детерминации (R^2) между 0,62 и 0,81, объясняя таким образом около 3/4 изменчивости наблюдаемых значений K_d . Доминирующая независимая переменная – pH экспериментального раствора почвы (pH_p) – одна

Сводка литературы по корреляции сорбции кадмия с параметрами поглотителя [47]

Ссылка	N ⁽¹⁾	Уровни добавленного Cd ⁽²⁾	Выводы об управляющих / коррелирующих параметрах
[94]	21	Очень высокий (≈ 100 ppm)	pH почвы – преобладающий параметр. Небольшой вклад ОВ и оксида железа
[67]	33	От умеренного до высокого ($\approx 0-25$ ppm)	Сильная корреляция с ОВ и pH почвы
[115]	18	Очень высокий (≈ 100 ppm)	Обменный Са дал наилучшую корреляцию, указывая на связь с глиной и ОВ
[143] ⁽³⁾	27	Чрезвычайно высокий (≈ 500 ppm)	Только pH суспензии показал устойчиво высокую корреляцию. Возможно, имело место осаждение
[13] ⁽⁴⁾	11	Чрезвычайно высокий (≈ 500 ppm)	Оксиды железа были преобладающими участками обмена / сорбции
[101]	13	Очень высокий (≈ 100 ppm)	На свойства сорбции влияли pH, ЕКО и ОВ
[90]	10	От очень низкого ($\approx 0,01$ ppm) до очень высокого (≈ 100 ppm)	Свободные оксиды железа объясняли большую часть изменчивости (70%) K_d при низких уровнях Cd. ОВ, pH, глина и СаСО ₃ объясняли очень малую часть изменчивости
[151]	10	Чрезвычайно высокий (≈ 500 ppm)	ЕКО считали главным параметром, далее следовали pH и ОВ
[129]	5	Чрезвычайно высокий (≈ 500 ppm)	Сильная корреляция с отношением ЕКО / удельная площадь поверхности
[65]	4	Высокий (≈ 10 ppm)	Структура и химический характер поглощающего комплекса более важны, чем ЕКО
[106]	10	Чрезвычайно высокий (≈ 1000 ppm)	ЕКО и ОВ хорошо коррелировали с параметрами сорбции
[92]	30	Чрезвычайно высокий (≈ 2000 ppm)	Общий Al, экстрагируемые Al и Zn хорошо коррелировали с параметрами сорбции. Никакой корреляции с ЕКО не установлено

⁽¹⁾ Объем выборки (см. табл. 1.1).⁽²⁾ Уровни Cd, представленные в оригинальных статьях, пересчитаны авторами [47] для сравнения в одинаковые единицы содержания Cd в твердой фазе (ppm = мг кг⁻¹).⁽³⁾ В изучение также был включен Ni.⁽⁴⁾ В изучение также были включены Pb, Co и Cr.

объясняет 72% изменчивости K_d (и $\log K_d$). Из других параметров поглотителя (органическое вещество, ил, глина, мелкий песок, крупный песок, ЕКО, оксигидроксиды Mn, Fe и Al), включенных в статистический анализ, только ОВ дало существенный вклад. Относительно $\log K_d$ при введении ОВ в качестве второй переменной (после pH_p) как само ОВ (%), так и органический С (мг г^{-1}) показали значимые коэффициенты регрессии и улучшение коэффициентов детерминации с 0,72 до 0,79 и с 0,71 до 0,76, соответственно. Оценивая $\log K_d$ по pH_p или совместно по pH_p и содержанию ОВ, можно получить разумные оценки из легкодоступных параметров поглотителя. Введение любых других рассмотренных параметров в качестве независимых переменных не дало никаких существенных улучшений.

Связь между $\log K_d$ и pH_p ($\log K_d = -0,738 + 0,528 \text{pH}_p$; $r^2 = 0,72$) показана на рис. 5.1. При $\text{pH}_p \sim 5$ коэффициент распределения K_d равен примерно 50 л кг^{-1} и с каждым увеличением pH на единицу K_d возрастает в 3–4 раза. Вблизи $\text{pH}_p 8$ K_d кадмия составляет порядка 2000 л кг^{-1} . Во многих случаях бывает известен pH почвы, а не экспериментального раствора почвы. Если

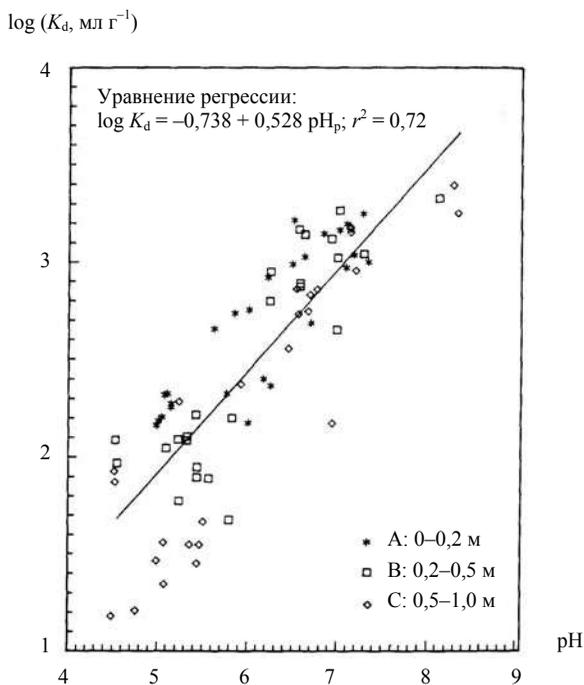


Рис. 5.1. Значение $\log K_d$ Cd как функция pH порового раствора (фоновый раствор $\text{CaCl}_2 10^{-3} \text{ моль л}^{-1}$) [47]

поступление Cd в почву не сопровождается значительным количеством отходов с различным кислотно-щелочным эквивалентом, то рН_p можно оценить по рН почвы (рН_n) по методу, предложенному в [103]. В [47] для изученных 63 образцов почв было построено уравнение регрессии: $\text{pH}_p = 0,03 + 1,06 \text{pH}_n$ ($r^2 = 0,973$). В диапазоне рН 5–8 можно приблизительно определить $\text{pH}_p = \text{pH}_n + 0,4$.

Связь между $\log K_d$ и комбинацией рН_p и процентного содержания ОВ ($\log K_d = -1,35 + 0,587 \text{pH}_p + 0,157 \text{ОВ}$) указывает, что рост ОВ на 2% (например, от 0,5 до 2,5% гумуса) удваивает значение K_d . Этот прирост K_d равносителен увеличению рН на 0,5 единицы.

Следует подчеркнуть, что приведенные модели регрессии являются только прогнозными и высокая корреляция с параметрами поглотителя не обязательно указывает на прямую причинную связь [47]. Доминирующее влияние рН не объясняет, какие компоненты поглотителя наиболее важны для сорбирования Cd при низкой концентрации, и не исключает возможной существенной роли глинистых минералов, оксигидроксидов Fe, Mn и органического вещества, на что указывают некоторые эксперименты, проведенные при высоких концентрациях кадмия (например, [79]). Однако на самом деле различные эксперименты и статистический анализ показывают, что для почв и пород, аналогичных включенным в исследование [47], по значениям рН почвы можно получить достаточно хорошие оценки значений K_d для кадмия и даже несколько улучшить эти оценки, если известно содержание ОВ. Кроме того, полученные для большого числа образцов результаты означают, что при низких концентрациях ни один из других рассмотренных компонентов поглотителя, по-видимому, существенно не влияет на сорбцию Cd [47].

Как видно из приведенных сравнений, величина нагрузки металла имеет большое значение при его адсорбции. Высокие нагрузки часто приводят исследователя к выводам, которые верны только при концентрациях намного выше обычных в природе. При снижении нагрузки до уровня, который позволяет заполнить только участки специфической сорбции, можно ожидать минимального влияния рН на сорбцию Cd почвой [127]. При концентрациях кадмия, сопоставимых с природными условиями (0,006 ммоль л⁻¹), значение рН не оказывало никакого влияния на адсорбцию и по существу весь добавленный Cd адсорбировался. Однако при увеличении концентрации добавленного Cd до 0,03 ммоль л⁻¹ величина рН явно начинала влиять на процесс сорбции, хотя это была еще только нижняя граница диапазона сорбции при рН около 4,0 (см. пояснение к рис. 2.2) [75].

5.2. Корреляционный и регрессионный анализ влияния параметров поглотителя и раствора

Рассмотренные в [47] почвы были ранее охвачены исследованием Р. Р. Anderson и Т. Н. Christensen [20] (38 профилей, включая непочвенные горизонты;

см. раздел 3.1, рис. 3.2). Авторы определили коэффициенты значимой корреляции значения K_d с характеристиками поглотителя (табл. 5.2) и коэффициенты линейной регрессии для прогноза K_d кадмия (табл. 5.3).

Величина pH была наиболее влиятельным фактором для распределения кадмия. ЕКО и количество присутствующих гидроксидов Fe и Mn были тоже существенными, но значительно менее важными.

Данные по адсорбции кадмия были показаны выше на рис. 3.2. Здесь разброс точек может быть вызван тем, что не во всех образцах присутствовала эквивалентная концентрация участков с высокой энергией связи. Например, корреляции, включенные в табл. 5.2, получены в предположении, что часть наиболее важных участков представлена глиной и гидроксидами Fe и Mn. В почвах и породах с низкими концентрациями этих компонентов металлы связывались участками с пониженной энергией связи.

Уравнение в табл. 5.3 содержит коэффициенты регрессии для прогноза значений K_d по характеристикам поглотителя. Попытки включить в уравнение больше трех–четырёх переменных из отобранных регрессионной процедурой приводили лишь к незначительному улучшению значений коэффициентов детерминации. Хотя уравнение из табл. 5.3 полезно для оценки

Т а б л и ц а 5.2

Коэффициенты значимой корреляции ($p \leq 0,0005$) между K_d и характеристиками поглотителя ($N = 117$) [20]

pH	ЕКО	Глина	Fe _d ⁽¹⁾	Mn _o	Fe _o	OY	Al _d
0,88	0,57	0,37	0,43	0,47	0,51	0,36	-0,63
							(-0,24) ⁽²⁾

⁽¹⁾ Индексы – использованные экстрагенты: _d – дитионит + цитрат Na, _o – оксалат аммония.

⁽²⁾ В скобках частный коэффициент корреляции при постоянном pH.

Т а б л и ц а 5.3

Коэффициенты линейной регрессии, использованной для прогноза K_d Cd (мл г⁻¹) по значениям характеристик поглотителя [20]

Коэффициенты регрессии								R^2
pH	Mn _o , мг г ⁻¹	OY, мг г ⁻¹	ЕКО, мг-экв кг ⁻¹	Al _d , мг г ⁻¹	Глина, %	Fe _d , мг г ⁻¹	Отсечка, мл г ⁻¹	
0,545	0,178	0,564	–	-0,422	–	–	-1,216	0,926 ^{***}

Все величины, кроме pH, трансформированы в логарифмы, т. е. соответствующее уравнение имеет вид: $\log K_d = 0,545 \text{ pH} + 0,178 \log (\text{Mn}_o) + 0,564 \log (\text{OY}) - 0,422 \log (\text{Al}_d) - 1,216$.

K_d , оно все же только прогнозирующее и не предназначено для описания механизмов адсорбции или указания точного относительного вклада индивидуальных компонентов поглотителя в адсорбционный процесс. Кроме того, чтобы использовать это уравнение для прогноза значения K_d , необходимо определить три или четыре характеристики для каждой рассматриваемой почвы или породы. Возможно, был бы полезен более простой метод оценки K_d [20].

Влияние свойств почвы на адсорбцию кадмия на примере набора из 12 почв Англии и Индии (глубина 0–30 см) исследовали в [85] (табл. 5.4).

Данные по сорбции Cd (0–10 мг л⁻¹) описывались уравнением Фрейндлиха. Параметры ($\log K_F$ и $1/n$) сведены в табл. 5.5, некоторые изотермы показаны на рис. 5.2. Удерживание Cd, характеризуемое $\log K_F$, широко варьировало среди изученных почв.

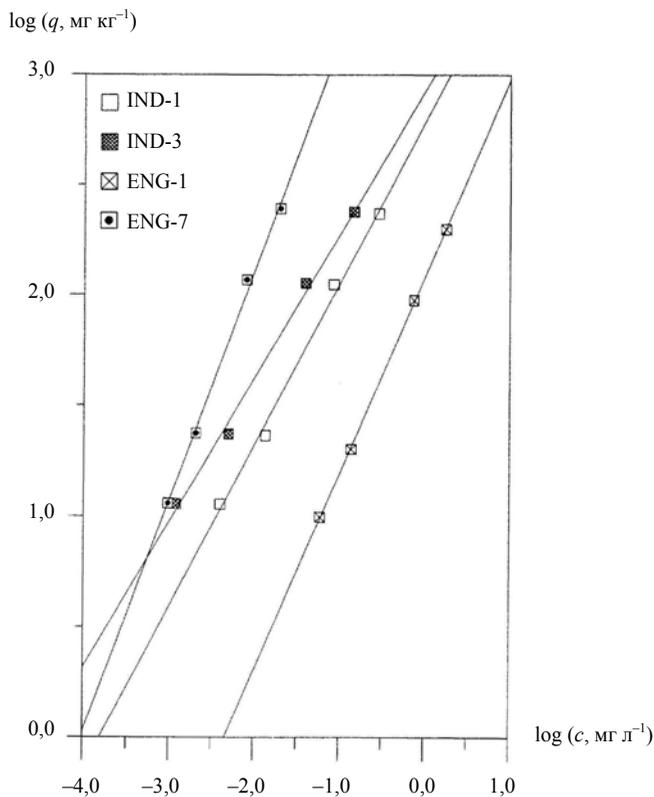


Рис. 5.2. Изотермы Фрейндлиха для сорбции кадмия четырьмя почвами из Англии и Индии [85]

Таблица 5.4

Некоторые физико-химические свойства экспериментальных почв [85]

Почва	pH (H ₂ O)	ОВ, %	ЕКО, смоль ⁽²⁾ кг ⁻¹	HMnO ⁽¹⁾ , мг кг ⁻¹	FFeO ⁽¹⁾ , %	CaCO ₃ экв., %	Глина, %	Ил, %	Песок, %
IND-1	7,62	1,59	11,5	138,4	0,50	1,50	40,2	7,9	51,0
IND-2	8,42	0,80	9,6	110,6	0,50	8,75	22,5	17,7	50,2
IND-3	7,70	1,25	19,5	157,8	0,95	2,25	14,8	67,2	18,7
IND-4	6,30	1,65	10,5	37,4	2,18	0,75	23,8	12,1	63,2
IND-5	7,65	0,17	5,6	34,6	0,30	0,25	6,9	0,7	92,0
ENG-1	5,40	3,61	18,9	117,8	0,12	1,00	17,5	20,7	58,6
ENG-2	6,58	1,41	4,8	77,0	0,02	0,75	0,5	4,7	92,2
ENG-3	6,43	5,90	21,9	581,9	1,20	2,00	30,5	2,7	65,3
ENG-4	7,47	11,5	41,8	370,1	0,80	24,9	60,5	6,3	8,2
ENG-5	4,70	4,01	21,9	266,7	3,07	1,00	32,8	12,7	53,4
ENG-6	6,45	38,2	126,0	86,2	1,27	8,25	40,9	6,4	6,6
ENG-7	7,55	7,18	22,6	357,8	2,09	26,00	28,5	7,1	44,4

⁽¹⁾ Оксиды: HMnO – легко восстанавливаемый гидроксид Mn, FFeO – свободный оксид Fe.

⁽²⁾ Смоль – сантимоль.

Т а б л и ц а 5.5

Параметры Фрейндлиха $\log K_F$ и $1/n$ сорбции кадмия
для экспериментальных почв [85]

Почва	$\log K_F$	$1/n$	r^2
IND-1	2,788	0,733	0,990**
IND-2	3,149	0,796	0,993**
IND-3	2,925	0,661	0,994**
IND-4	2,267	0,723	0,996**
IND-5	1,880	0,624	0,998**
ENG-1	2,086	0,892	0,996**
ENG-2	2,500	0,919	0,950**
ENG-3	2,918	1,043	0,994**
ENG-4	3,571	0,873	0,992**
ENG-5	2,120	0,896	0,998**
ENG-6	3,795	0,984	0,998**
ENG-7	3,939	0,939	0,970**
Стандартная ошибка	0,011	0,004	—

Известковая почва ENG-7 имела самое высокое значение $\log K_F$ (3,939 л кг⁻¹), тогда как почве IND-5, содержащей 92% песка и немного органического вещества, соответствовало наименьшее значение $\log K_F$ (1,880 л кг⁻¹) (табл. 5.5). Почвы с высоким содержанием сорбирующего материала (органического вещества, глины, CaCO₃), высокой ЕКО и pH от нейтрального до щелочного имели большие значения $\log K_F$ для Cd, чем кислые почвы с грубой структурой и низким содержанием ОВ (табл. 5.4).

Корреляционный анализ показал положительную связь между поглощением кадмия и pH почвы, ЕКО, содержанием органического вещества, глины и CaCO₃, тогда как содержание песка имело отрицательную корреляцию (табл. 5.6). Содержание свободного оксида железа (FFeO) и содержание легко восстанавливаемого гидроксида марганца (HMnO) существенно не влияли на сорбцию Cd, за исключением связи HMnO и $1/n$. **Результаты анализа корреляций означают, что почвы с более высокими значениями pH, ЕКО, содержания ОВ, глины и CaCO₃ удержат Cd сильнее и в больших количествах, чем песчаные почвы с более низкими значениями этих параметров.**

Был проведен пошаговый регрессионный анализ с независимыми переменными (pH, ЕКО, содержание ОВ, CaCO₃ и глины) для изучения совокупного влияния свойств поглотителя или их комбинаций на сорбцию металла

Т а б л и ц а 5.6

Значения коэффициента корреляции по смешанным моментам Пирсона для параметров сорбции кадмия с некоторыми свойствами почв [85]

Характеристика почвы	Кадмий	
	$\log K_F$	$1/n$
Органическое вещество	0,592*	0,501
CaCO ₃ эквивалент	0,795**	0,300
ЕКО	0,569*	0,442
pH	0,554*	-0,328
HMnO	0,394	0,600*
FFeO	0,101	0,200
Глина	0,575*	0,309
Песок	-0,708**	-0,153
Ил	-0,018	-0,416

($\log K_F$) (табл. 5.7). Значение pH почвы объясняло 30% изменчивости сорбции Cd, а включение в регрессию содержания органического вещества и CaCO₃ повысило оценку до 85%. Введение дополнительных переменных в уравнение регрессии практически не улучшило прогноз $\log K_F$.

Т а б л и ц а 5.7

Результаты пошагового регрессионного анализа коэффициента Фрейндлиха ($\log K_F$) для сорбции кадмия относительно выбранных свойств почвы [85]

Число независимых переменных	R^2	$\log K_F$, л кг ⁻¹	Коэффициенты регрессии				
			pH	ОВ, г кг ⁻¹	CaCO ₃ , г кг ⁻¹	ЕКО, моль ⁽¹⁾ кг ⁻¹	Глина, г кг ⁻¹
1	0,305	0,613	0,348	—	—	—	—
2	0,672	0,299	0,357	0,004	—	—	—
3	0,853	1,071	0,208	0,003	0,004	—	—
4	0,854	1,042	0,206	0,001	0,004	0,006	—
5	0,854	1,025	0,208	0,001	0,004	0,005	0,00008

⁽¹⁾ Смоль – сантимоль.

Влияние различных физических и химических свойств поглотителя на коэффициент K_F уравнения Фрейндлиха для кадмия в [139] определяли методом множественной линейной регрессии на примере 14 поверхностных (0–15 см) образцов почв, отобранных в нескольких районах Индии и широко различавшихся по рН, катионообменной способности и содержанию органического вещества (см. раздел 2.5). Были построены три варианта уравнения регрессии:

$$K_F = -510,39 + 67,74 \text{ рН} + 10,43 \text{ ПЭ}, \quad R^2 = 0,90;$$

$$K_F = -166,03 + 147,38 \text{ ПЭ} + 10,05 \text{ ЕКО}, \quad R^2 = 0,81;$$

$$K_F = -452,39 + 51,27 \text{ рН} + 75,93 \text{ ПЭ} + 9,79 \text{ ЕКО}, \quad R^2 = 0,94;$$

показавших, что для рассмотренного набора почв коэффициент Фрейндлиха значимо коррелировал с рН, ПЭ (проводимость электролита, дСм м⁻¹) и ЕКО (смоль кг⁻¹), причем вместе все эти параметры объясняли 94% изменчивости значений K_F .

В работе R. P. T. Janssen с соавт. [88] для коэффициентов распределения тяжелых металлов представлены уравнения регрессии, основанные на доступных и легко определяемых характеристиках поглотителя. Были проанализированы 20 образцов различных необрабатываемых почв с повышенным содержанием тяжелых металлов. При этом авторы использовали полевые значения K_d , а в число независимых переменных включили характеристики как твердой фазы, так и порового раствора. Для твердой фазы определялись рН, ЕКО, содержание ОВ, глины, слабоокристаллизованных и аморфных оксигидроксидов Al и Fe (оксалат-растворимые Fe_o и Al_o), а для порового раствора – рН, ПЭ, концентрации тяжелых металлов, макроанионов, макрокатионов, растворенного органического углерода (РОУ). Ионную силу порового раствора рассчитывали согласно эмпирическому уравнению:

$$I = 0,013 \text{ ПЭ},$$

где I измеряется в моль л⁻¹, ПЭ – в дСм м⁻¹ [172]. Подробности расчета содержания металлов в почвах и определения полевых значений K_d представлены в [89].

Авторы [88] выявили связи величины K_d (л кг⁻¹) с характеристиками поглотителя методами простой и пошаговой регрессии. Поскольку исходные данные соответствовали логнормальному распределению, при дальнейшем статистическом анализе они были преобразованы в логарифмы (кроме рН).

Простая линейная регрессия по наиболее важному для кадмия фактору – рН – дала уравнение с высокой корреляцией ($r^2 = 0,74$):

$$\log K_d = 0,48 \text{ рН}_{\text{CaCl}_2} + 0,28. \quad (5.1)$$

Из этого соотношения можно сделать вывод, что **pH является основным, определяющим параметром в адсорбции кадмия и предпочтение отдается поверхности гидроксидов металлов, в основном оксиду железа.** Влияние pH объясняет 3/4 изменчивости коэффициента распределения кадмия, поскольку основной механизм адсорбции – это конкуренция между протоном (ионом водорода H^+) и ионом кадмия. Протонный коэффициент кадмия особенно чувствителен к флуктуациям pH и, согласно теории, равен 0,5 для обмена $Cd^{2+}-H^+$.

Для множественной регрессии независимые переменные выбирались с помощью метода главных компонент. Анализ множественной регрессии для K_d кадмия по уравнениям вида

$$\log K_d = a \cdot pH_{CaCl_2} + b \cdot \log (\% \text{OB}) + c \cdot \log (\% \text{глины}) + d \cdot \log (Fe_o) + e \cdot \log (Al_o) + f \log (POY) + g \cdot \log I + h$$

и (без параметров раствора)

$$\log K_d = a \cdot pH_{CaCl_2} + b \cdot \log (\% \text{OB}) + c \cdot \log (\% \text{глины}) + d \cdot \log (Fe_o) + e \cdot \log (Al_o) + f$$

привел к такому же соотношению, как и в уравнении 5.1, т. е. вклад других переменных был незначимым.

Авторы [88] сравнили результаты расчета значения K_d для кадмия по уравнению 5.1 и данные из [70] и [162] (рис. 5.3). В последнем случае среднее отклонение и его стандартное отклонение составили $0,61 \pm 0,05$.

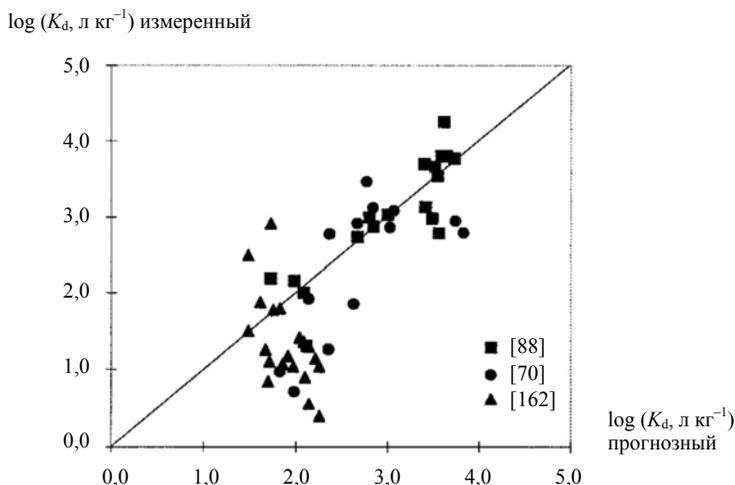


Рис. 5.3. Сравнение измеренных значений $\log K_d$ для кадмия [70] и [162] и прогнозных значений $\log K_d$ по уравнению 5.1 [88]

В работе [133] была сделана попытка корреляционного анализа большого набора данных по значениям коэффициента распределения кадмия (174 позиции) для установления его связей со свойствами поглотителя (66 почв и пород). Данные получены в исследованиях различных систем со следующими характеристиками:

- природные почвы и породы (в противоположность чистым минеральным фазам);
- низкая ионная сила растворов ($< 0,1$ моль $л^{-1}$);
- рН между 4 и 10;
- концентрации кадмия в растворе $< 10^{-5}$ моль $л^{-1}$;
- низкие концентрации гумусовых материалов (< 5 мг $л^{-1}$);
- отсутствие органических хелатов (типа ЭДТА).

В анализ корреляций были включены следующие свойства поглотителя: содержание глины, рН, ЕКО, общий органический углерод (ООУ) и концентрация растворенного кадмия. Выбор этих параметров базировался на доступности данных и предположении, что параметр может влиять на значения K_d кадмия.

Наибольший коэффициент корреляции был между рН и $\log K_d$ при значимости на уровне 0,001. Получено уравнение регрессии $\log K_d = -0,55 + 0,45 \text{ рН}$; $r = 0,75$. Улучшить этот коэффициент корреляции с помощью дополнительных переменных, т. е. используя множественную регрессию, не удалось. Было установлено, что при любом заданном рН диапазон значений K_d мог варьировать на 2 порядка и более (табл. 5.8).

Корреляции значений K_d и $\log(K_d)$ с параметрами поглотителя показаны в табл. 5.9.

При таком большом количестве и разнообразии включенных в анализ 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 и различные механизмы сорбции. По-видимому, корреляционный анализ, выявляющий только линейные связи, может дать значимые результаты лишь тогда, когда во всех исследуемых сорбентах в рассматриваемом диапазоне параметров происходят примерно одни и те же процессы.

Т а б л и ц а 5.8

Справочная таблица для оценки диапазона значений K_d Cd по рН [133]

рН / $K_d, \text{мл } \Gamma^{-1}$	3–5	5–8	8–10
Минимум	1	8	50
Максимум	130	4 000	12 600

Т а б л и ц а 5.9

Коэффициенты корреляции (r) набора данных по K_d Cd для почв и пород [133]

Переменная	K_d Cd	$\log(K_d)$	Глина	pH	ЕКО	ООУ	Cd
$\log(K_d)$	0,69⁽¹⁾	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

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

6. ДЕСОРБЦИЯ КАДМИЯ

6.1. Необратимость десорбции

Десорбция металлов из загрязненных почв – начальный шаг на пути миграции, которая может в итоге привести к загрязнению подземных вод. Слабосвязанные ионы металлов более склонны к выщелачиванию, легко десорбируются или замещаются конкурирующими катионами типа Ca^{2+} и более биодоступны. В результате, слабосорбируемые металлы вызывают больше опасений за состояние окружающей среды, чем металлы, связанные сильнее.

Процесс адсорбции / десорбции металлов в почвах, породах и их компонентах не всегда обратим. Степень необратимости, или гистерезис, увеличивается с возрастом осадка оксидов железа (марганца) и временем удерживания металла на оксиде. Величина гистерезиса обратно пропорциональна величине радиуса сорбированного катиона металла и соответствует ряду $\text{Co} > \text{Cd} > \text{Pb}$. В процессе удерживания ионы металлов могут вступать в реакции перераспределения (например, перекристаллизации) и внедряться в структуру оксида железа (марганца), что характерно для кадмия [15].

Наличие и величину гистерезиса при десорбции кадмия из почв с повышенным содержанием кальция определяли в [60]. Как отмечалось выше (раздел 3.3), при увеличении количества солей кальция в почве возрастает pH, что изменяет поведение кадмия. На рис. 6.1 показаны изотермы десорбции Cd из загрязненной атмосферными выпадениями тяжелых металлов почвы Knickmarsh (18% глины, 64% ила) – эвтрофного болота с оглееными минеральными горизонтами. Форма изотерм демонстрирует значительное влияние pH на сорбцию и десорбцию кадмия. С ростом pH изотермы больше искривляются в зоне перехода от адсорбции к десорбции. При самом высоком pH 6,81 интерполяция точки нулевой сорбции / десорбции дает концентрацию Cd в равновесном растворе всего $0,005 \text{ мкмоль л}^{-1}$, а при самом низком pH 4,68 – $1,65 \text{ мкмоль л}^{-1}$.

При одной и той же концентрации Cd в растворе, но различных значениях pH выделялись разные количества Cd. Как видно из рис. 6.1, при pH 4,68 и концентрации кадмия $0,1 \text{ мкмоль л}^{-1}$ из килограмма твердой фазы поглотителя десорбировалось 50 мкмоль Cd . Однако при той же концентрации металла и pH 6,81 почва все еще сорбировала Cd из раствора.

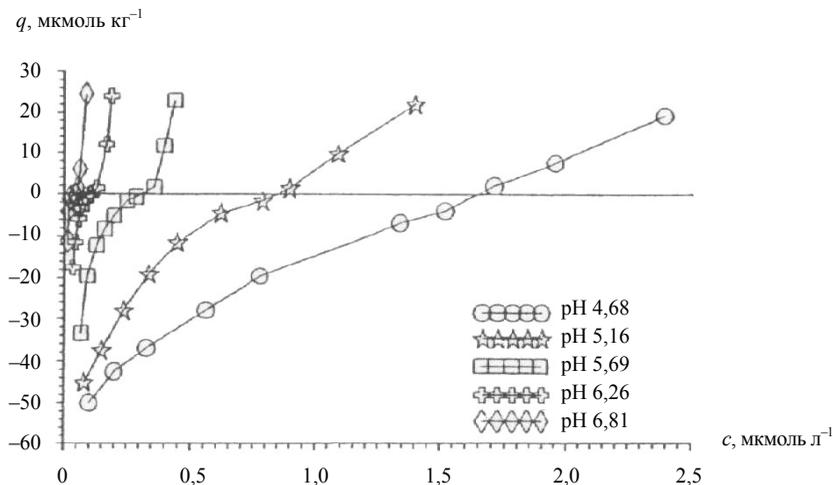


Рис. 6.1. Изотермы десорбции и примыкающие изотермы адсорбции кадмия почвой болота Knickmarsh для пяти вариантов значений pH [60]

Искривления графика в зоне перехода между сорбцией и десорбцией, вероятно, указывают на отсутствие равновесия и более выражены при десорбции по сравнению с сорбцией и при более высоких значениях pH. С увеличением pH все большее количество необратимо связанного Cd занимает участки специфической сорбции, благодаря чему почти постоянная часть кадмия, обратимо связанного с неспецифическими обменными участками, составляет меньшую долю, хотя катионообменная способность этой почвы относительно высока – около 300 ммоль кг⁻¹. Задержку достижения равновесия вероятно можно объяснить более высокой энергией активации для десорбции со специфических участков по сравнению с сорбцией [116]. Увеличение времени десорбции с 48 до 1200 ч заметно уменьшало наблюдаемое искривление в переходной зоне между сорбцией и десорбцией (рис. 6.2).

Увеличение десорбции Cd с продлением времени реакции может объясняться различными причинами. Одной из них является присутствие на этом участке марганцевых конкреций, которые могут медленно выделять Cd в раствор. Подобные конкреции в сильно загрязненных металлом почвах имели повышенное содержание Cd и Zn [81]. Медленная десорбция Cd может также происходить из старых окклюзий тяжелого металла в Fe-оксидах [68]. Рассматриваемая почва (болото Knickmarsh) загрязнялась тяжелыми металлами в течение десятилетий, что, возможно, вызвало структурную фиксацию кадмия. Замедленная десорбция может быть обусловлена диффузией металла из межслоев глинистых минералов или внутренних

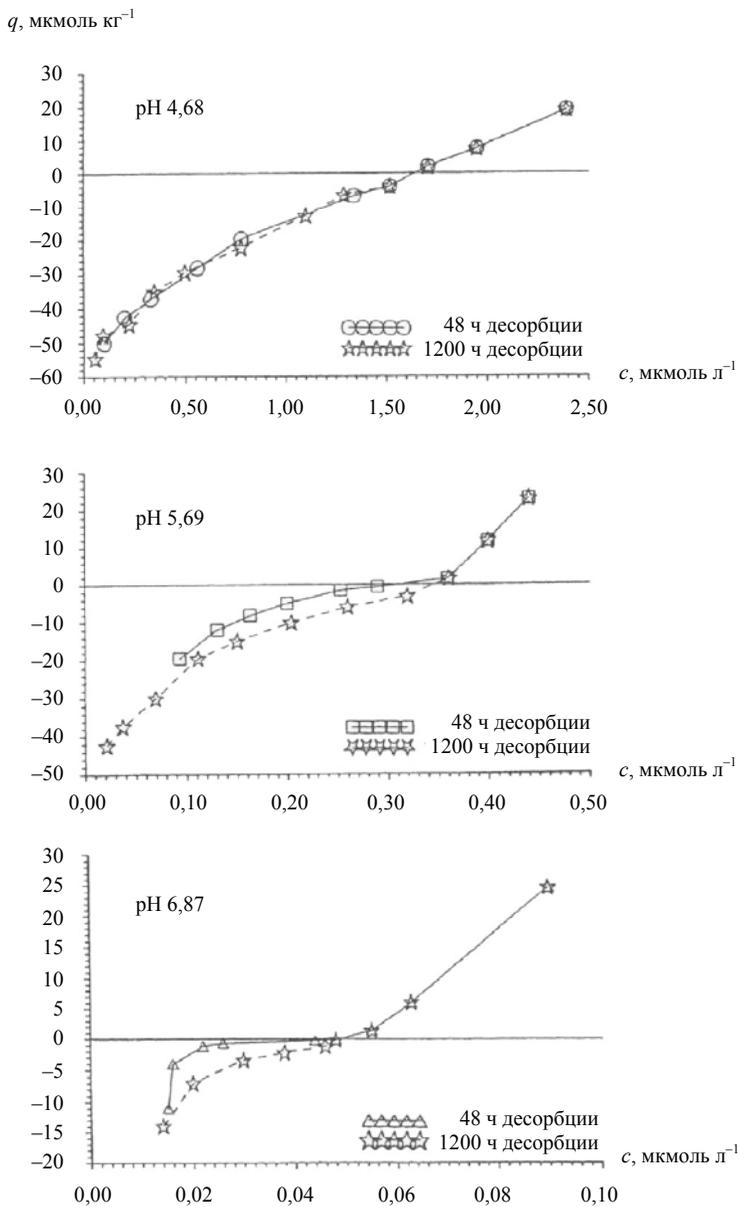


Рис. 6.2. Изотермы десорбции кадмия из верхнего слоя почвы болота Knickmarsh после 48 и 1200 ч приведения в равновесие при различных значениях pH [60]

зон оксидов Fe или Mn, органических соединений и комплексов или кластеров. При более высокой концентрации кадмия в растворе и более низких значениях pH почвы этот дополнительный выход Cd может быть менее значительным [60].

На рис. 6.3 показаны прогнозные профили Cd на неизвесткованных (pH \approx 4,4) и известкованных (pH \approx 5,9) площадках соседнего пастбища Knickmarsh через 25 и 50 лет после первого отбора проб [60]. Измеренные ранее профили ЭДТА-экстрагируемого кадмия (линии лесенки на рис. 6.3а, в) использованы как начальные условия. Исходные концентрации растворенной фазы рассчитаны по измеренным общим концентрациям

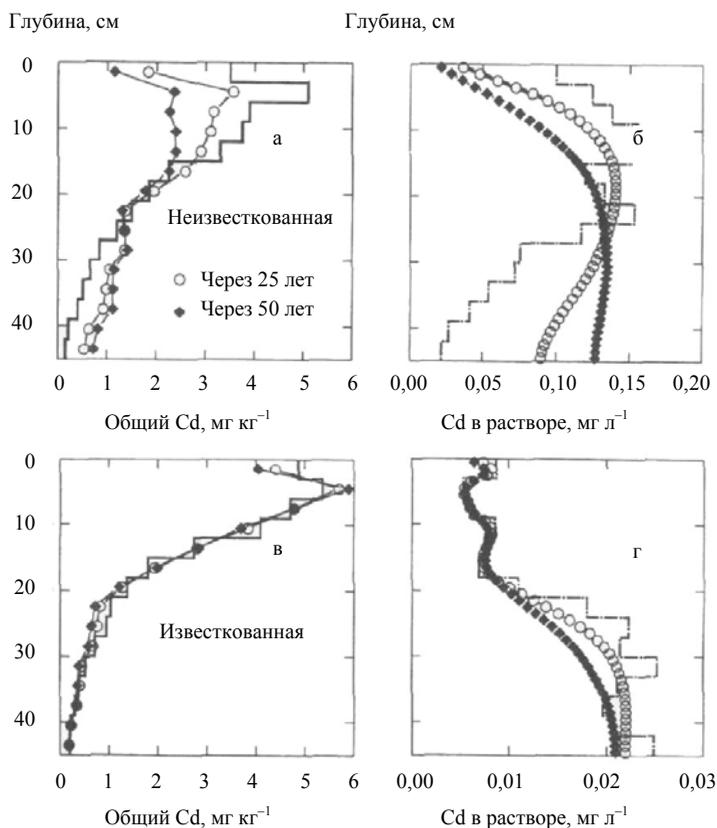


Рис. 6.3. Прогнозные профили (линии) общего ЭДТА-экстрагируемого Cd (а, в) и концентрации растворенного Cd (б, г) через 25 и 50 лет миграции в неизвесткованном (а, б) и известкованном (в, г) верхнем слое почвы пастбища Knickmarsh при постоянном pH и без дальнейшего поступления Cd [60]

(штрихпунктирные лесенки на рис. 6.3б, г). **Неизвесткованные площадки с низким значением pH демонстрируют значительный вынос Cd, продолжающийся и через 50 лет. Напротив, известкованные площадки не показывают значимого выщелачивания кадмия**, и даже через 50 лет верхняя часть профиля концентрации растворенной фазы все еще будет повторять пошаговые изменения исходного профиля концентрации с интервалами глубины опробования.

Эти прогнозы сохраняют свою силу даже при заметных несоответствиях между изотермами сорбции и десорбции. Для неизвесткованных площадок, т. е. при низком pH, изотермы сорбции и десорбции почти совпадают.

Было оценено влияние неорганических и органических компонентов на сорбцию и десорбцию кадмия на примере тонкого песчаного суглинка (каолинит), образцы которого были обработаны ОСВ при pH 5,5 [79]. В присутствии органической добавки сорбция кадмия возрастала в зависимости от типа органического вещества в 2,0–3,5 раза. Авторы предполагают, что при добавлении ОСВ к почвам формируется новая твердая фаза, которая изменяет адсорбционные характеристики почвы. Десорбция кадмия соответствовала гистерезисной кривой, что может быть связано с большей энергией активации при десорбции по сравнению с адсорбцией; поэтому и скорости десорбции намного ниже. Десорбция кадмия из контрольных образцов была больше, чем из образцов почв, перегнивших и обработанных известью, и тех же почв с добавлением удобрений. Это означает, что не только органическая, но и неорганическая фракция ответственны за увеличение гистерезиса [79].

Эксперименты по миграции кадмия в глинистой почве с высоким содержанием оксидов железа показали, что в ходе десорбции выделился весь поглощенный кадмий [128] (рис. 6.4). Эти результаты согласуются с данными исследования [22], согласно которым десорбировалось до 96–98% кадмия,

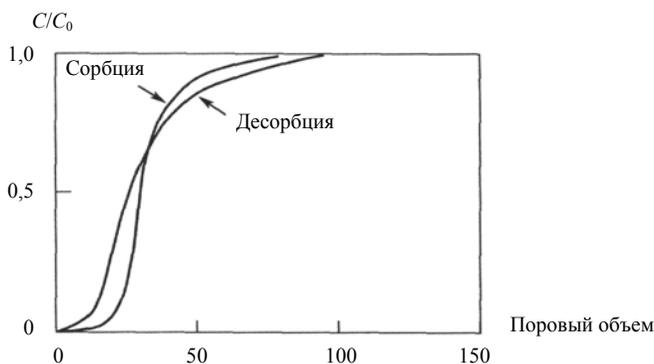


Рис. 6.4. Кривые сорбции (C/C_0 – доля исходной концентрации) и десорбции Cd ($1 - C/C_0$) в глинистой почве с высоким содержанием полуторных оксидов [128]

адсорбированного гетитом. О полной обратимости сорбции кадмия из слабокристаллического каолинита сообщали в [137]. Эти исследования позволяют предположить, что на поглотителе с переменным поверхностным зарядом и низкой ЕКО может десорбироваться до 90% кадмия, что будет влиять на подвижность этого элемента.

6.2. Расчет K_d на основе экспериментов по десорбции

Процедуру расчета коэффициентов распределения загрязнения в почве на основе десорбции в условиях динамического потока разработали авторы [16]. Они изучали десорбцию кадмия, используя набор колонок, в которых предварительно провели эксперименты по адсорбции с тремя исходными концентрациями Cd для пяти образцов почв и отложений из Нью-Джерси (см. раздел 3.1, табл. 3.1).

Десорбция из колонки, определяемая по концентрации кадмия в фильтрате (C), рассматривалась как функция кумулятивного объема фильтрата при шести значениях скорости потока. Для каждого из них рассчитывали условную концентрацию Cd при нулевом кумулятивном объеме фильтрата C^0 , используя как линейную, так и экспоненциальную экстраполяцию измеренных значений концентрации (рис. 6.5, кривые не продолжены до нуля). Полученное значение C^0 зависело от скорости потока: чем она выше, тем меньше C^0 и тем меньше десорбировалось кадмия.

При природном pH почвы более высокая исходная концентрация кадмия, адсорбируемого по механизму ионного обмена, обеспечивала и большую десорбцию. Минимальная исходная концентрация кадмия соответствовала максимальной специфической адсорбционной способности. Поэтому при более низкой начальной концентрации кадмия десорбция должна проходить труднее.

Для шести различных значений скорости потока по полученным условным концентрациям C^0 был рассчитан условный коэффициент распределения при нулевом совокупном объеме фильтрата K_d^0 . Этот коэффициент увеличивается с ростом скорости потока. Чем выше значение K_d^0 , тем большее количество кадмия все еще связано твердой фазой, поскольку более высокая скорость потока обеспечивает меньшую продолжительность контакта между фильтрующимся раствором и поглотителем и в результате – более слабую десорбцию кадмия для данного объема фильтрата. Далее авторы [16] представили коэффициенты K_d в виде зависимости от скорости потока и экстраполировали (также двумя способами) к нулевой скорости потока, получив коэффициент распределения десорбции для нулевого объема фильтрата и нулевой скорости потока, K_d^{0*} . Эта процедура показана на рис. 6.6. Таким способом были рассчитаны значения K_d^{0*} для пяти поглотителей (см. табл. 3.1). Приведенное условие нулевой скорости потока соответствует статическим условиям серийных экспериментов. Значения K_d^{0*}

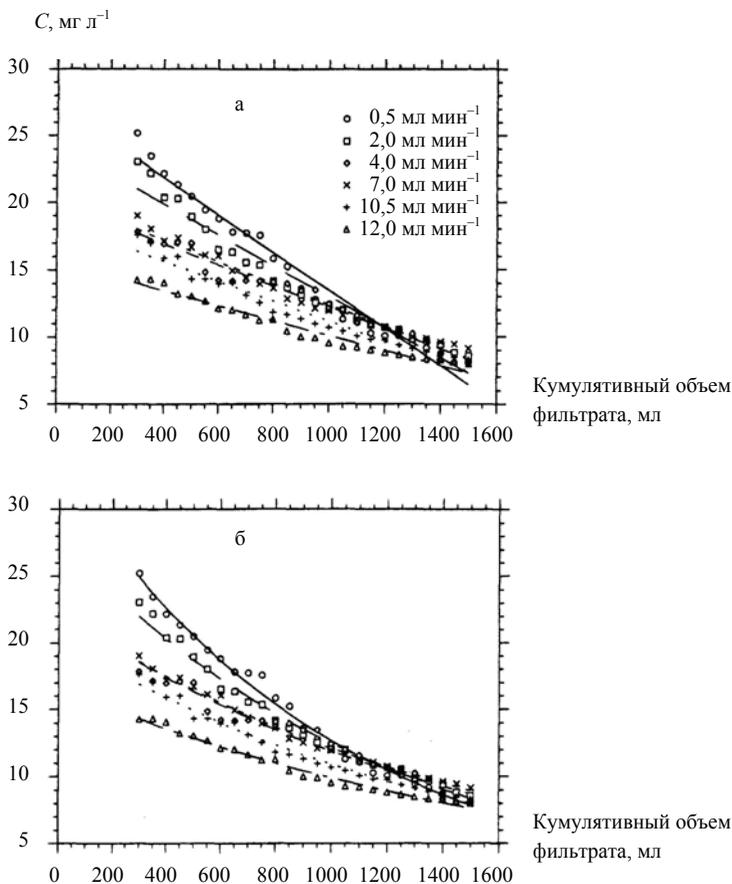


Рис. 6.5. Графики для расчета условной концентрации десорбированного кадмия при нулевом кумулятивном объеме фильтрата [16]:

а) линейная экстраполяция (кинетика нулевого порядка), б) экспоненциальная экстраполяция (кинетика первого порядка). Условия эксперимента: глинистый песок Downer после адсорбции кадмия из раствора 5×10^{-4} моль л⁻¹.

десорбции достаточно близки к значениям K_d адсорбции, полученным в серии равновесных экспериментов при том же pH. Авторы делают вывод, что для оценки потенциала миграции загрязнения в подземные воды исследования в колонке не обязательны, их можно заменить более доступными серийными экспериментами, проведенными при соответствующих условиях [16].

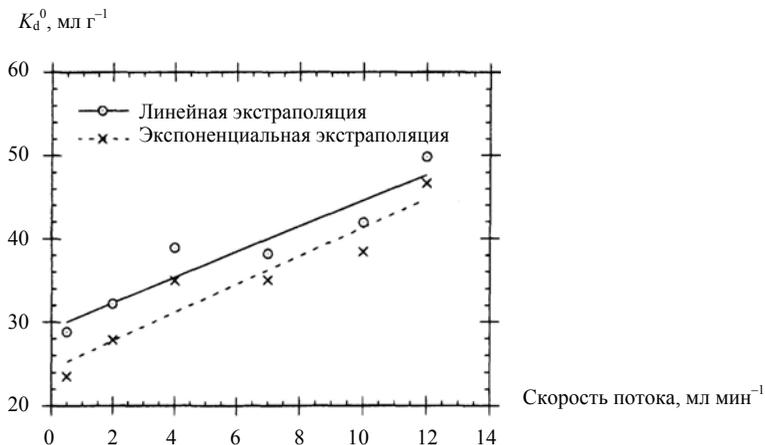


Рис. 6.6. Зависимость условных коэффициентов распределения кадмия при нулевом потоке от скорости потока [16]:

Условия эксперимента: глинистый песок Downer после адсорбции кадмия из раствора 5×10^{-4} моль л⁻¹.

6.3. Корреляционный и регрессионный анализ сорбции / десорбции Cd

При изучении сорбции и десорбции кадмия на образцах 29 сильно различающихся почв Новой Зеландии [71] проведен корреляционный анализ, который показал, что pH был основным параметром системы, определяющим концентрацию растворенного кадмия, сорбцию и десорбцию природного и добавленного кадмия. Однако содержание ОВ, катионообменная способность и содержание общего кадмия были также важны. Получены количественные соотношения, связывающие эти параметры с сорбционным и десорбционным поведением кадмия.

Как следует из анализа множественной регрессии, логарифм концентрации кадмия в растворе ($5,0$ г поглотителя + 30 мл фонового электролита $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $0,01$ моль л⁻¹) сильно коррелировал с pH, содержанием органического вещества и общего кадмия, которые в комбинации увязывают 76% изменчивости по почвам:

$$\log c = 7,3 - 0,89 \text{ pH} + 1,21 \log \text{Cd}_{\text{общ.}} - 1,04 \log \text{ОВ}, R^2 = 0,76, N = 29 [71],$$

где c – концентрация Cd в равновесном растворе (мкг л⁻¹); $\text{Cd}_{\text{общ.}}$ – содержание общего кадмия в твердой фазе (мкг г⁻¹ сухого вещества); ОВ – содержание органического вещества (г кг⁻¹).

По опубликованным данным о почвах и породах других стран в [117] выявили корреляции общего содержания растворимого Cd с рН почвы, органическим веществом и общим содержанием металла и получили аналогичное уравнение регрессии:

$$\log c = 3,62 - 0,50 \text{ рН} + 0,96 \log \text{Cd}_{\text{общ.}} - 0,45 \log \text{ОВ}, R^2 = 0,87, N = 29 [117].$$

Комбинирование этих уравнений дало:

$$\log c = 4,33 - 0,6 \text{ рН} + 0,85 \log \text{Cd}_{\text{общ.}} - 0,45 \log \text{ОВ}, R^2 = 0,81 [71].$$

Изучение десорбции **природного** кадмия фоновым электролитом показало связь десорбированного количества Cd со свойствами поглотителя [71]. Исходное содержание природного кадмия в твердой фазе варьировало от 0,03 до 1,34 мкг г⁻¹. Количество десорбированного природного Cd сильно различалось между образцами (от 17 до 145,24 мкг кг⁻¹), отрицательно коррелировало с рН почвы и ЕКО (снижение десорбированного количества с ростом рН и ЕКО) и положительно коррелировало с содержанием оксидов Mn и аморфных Al и Fe (табл. 6.1). Связь с исходным содержанием кадмия была незначима.

Уравнение регрессии десорбции кадмия имеет вид:

$$\text{Cd}_{\text{десорб. природ.}} = 203 - 33,3 \text{ рН} - 3,82 \text{ ОВ} + 115 \text{ Cd}_{\text{общ.}}; R^2 = 0,85 [71],$$

где $\text{Cd}_{\text{десорб. природ.}}$ – десорбированное количество (мкг кг⁻¹).

С помощью модели нелинейной регрессии от рН и ОВ в [159] показано, что при высоком содержании кадмия (1,3 мкг г⁻¹) связь с рН и органическим веществом мало значима и не влияет на концентрацию Cd в растворе, тогда как доминирующим фактором является содержание общего Cd. Однако при меньшем содержании Cd (0,3 мкг г⁻¹) влияние рН и органического вещества на концентрацию кадмия в растворе было более значимым. В целом, среди параметров почвы, которые могут быть ответственны за скорость десорбции кадмия, наиболее важную роль играют органическое вещество и глина [105].

Т а б л и ц а 6.1

Коэффициенты корреляции между количеством десорбированного природного кадмия и некоторыми свойствами поглотителя [71]

рН	ЕКО	ОУ	Mn	Глина	Общий Cd	Аморфный Al	Аморфный Fe
-0,57**	-0,46*	-0,20 н.з.	0,59**	-0,34 н.з.	0,34 н.з.	0,64**	0,43*

н.з. – не значимо.

В работе [71] процессы *адсорбции / десорбции кадмия* изучались также при *добавлении* к его природному содержанию еще 2 мкг г⁻¹. Изотермы адсорбции были линейны. В табл. 6.2 и 6.3 приведены значения коэффициента распределения кадмия и коэффициенты корреляции между содержанием сорбированного Cd и физико-химическими характеристиками поглотителя.

Множественная регрессия, включающая зависимость только от рН и органического вещества, объясняет 75% адсорбции кадмия:

$$Cd_{\text{сорб.}} = -1,93 + 0,589 \text{ рН} + 0,018 \text{ ОВ}, \quad R^2 = 0,746,$$

где $Cd_{\text{сорб.}}$ – содержание кадмия (мкг г⁻¹ сухого вещества).

Десорбцию добавленного кадмия определяли после сорбции максимального количества Cd. Совокупная доля десорбированного добавленного кадмия сильно различалась между образцами и отрицательно коррелировала с рН, ЕКО и ОВ (табл. 6.3).

Т а б л и ц а 6.2

Коэффициент распределения кадмия (мл г⁻¹) в образцах [71]

Образец	K_d	Образец	K_d	Образец	K_d	Образец	K_d
1	39,34	9	185,89	17	1 147,50	25	392,20
2	80,40	10	146,65	18	45,60	26	1 163,50
3	107,21	11	175,69	19	108,10	27	91,40
4	107,21	12	16,90	20	595,50	28	251,90
5	136,41	13	40,00	21	385,10	29	348,20
6	25,51	14	305,90	22	451,90		
7	31,77	15	80,70	23	895,90		
8	548,32	16	154,20	24	236,10		

Т а б л и ц а 6.3

Коэффициенты корреляции между сорбцией / десорбцией добавленного Cd и некоторыми свойствами почв [71]

Параметр	рН	ЕКО	ОВ	Мп	Глина
Содержание сорбированного Cd	0,69***	0,68***	0,49**	-0,14 н.з.	0,23 н.з.
Доля десорбированного добавленного Cd	-0,73***	-0,65***	-0,48**	0,11 н.з.	-0,14 н.з.

н.з. – не значимо.

Уравнение регрессии для десорбции добавленного кадмия:

$$\%Cd_{\text{десорб. добавл.}} = 261 - 34,1 \text{ рН} - 1,35 \text{ ЕКО}, \quad R^2 = 0,765.$$

Авторы [71] построили график зависимости доли десорбированного добавленного кадмия от коэффициента распределения и получили сильную log-линейную связь между этими величинами (рис. 6.7). Количество десорбированного кадмия снижалось с ростом величины K_d . Аналогичные результаты были получены по данным для многих глинистых почв Германии и Австралии [98].

Доля десорбированного кадмия

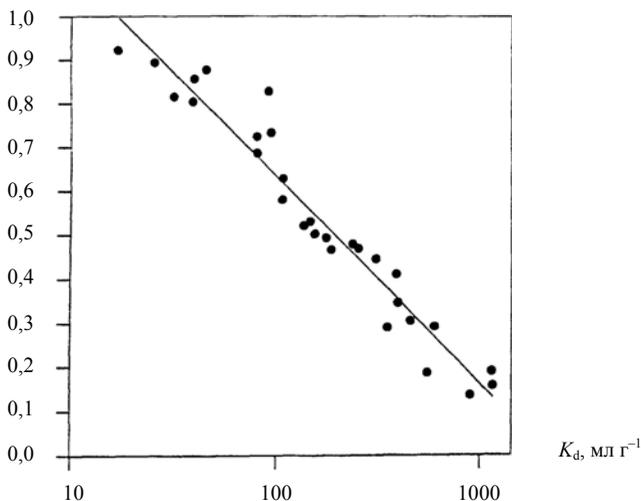


Рис. 6.7. Связь между $\log K_d$ и десорбцией кадмия из почв и пород [71]

7. АНТРОПОГЕННЫЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ И ПОВЕДЕНИЕ КАДМИЯ В ПОЧВАХ И ПОРОДАХ

7.1. Обработка почв осадком сточных вод и сорбция кадмия

Применение ОСВ в качестве удобрения обычно увеличивает концентрации в почве некоторых следовых элементов и тяжелых металлов [119]. Инструкция 503 USEPA (Агентства по охране окружающей среды США) допускает очень высокие нагрузки на почву Cu, Zn, Cd и других потенциально токсичных металлов, основываясь на предположении, что долговременное применение этих металлов не будет увеличивать их растворимость или бионакопление до недопустимого уровня благодаря сильному адсорбционному средству самой матрицы осадка сточных вод. Проверки выводов USEPA были относительно кратковременными; обычно определяли поглощение следовых металлов зерновыми культурами в течение нескольких лет после применения осадка сточных вод [120]. **Наиболее важный типично связанный с ОСВ следовый металл – кадмий. В большинстве исследований, где сравнивалась подвижность обычных следовых металлов в почве, обработанной осадком или сточными водами, Cd идентифицировался как наиболее подвижный металл [34, 161].**

Применение ОСВ приводит к увеличению содержания кадмия в почвенном растворе: комплексообразование кадмия с неорганическими и органическими лигандами составляет от 9 до 37% даже при однократном использовании ОСВ [24]. В канализационных стоках доля комплексов кадмия с гуминовыми кислотами не превышает 10–39% общего содержания Cd, а доля свободных ионов кадмия доходит до 71% [2].

Исследования химически подвижной фракции Cd в почвах с длительным применением ОСВ показали, что «кадмий из осадка» является очень подвижным [14, 72, 97], и, как отмечают в [23], в воднорастворимом экстракте анаэробно сброженного осадка кадмий преимущественно представлен либо как неорганический комплекс, либо в состоянии свободного иона. Подвижный кадмий обычно составляет более 50% общего Cd почвы независимо от источника загрязнения (ОСВ, шахтные отходы, атмосферные выпадения и соли Cd) или времени установления равновесия в почве [33, 72]. Увеличенную подвижность следовых металлов часто приписывают таким факторам, как комплексообразование с растворенными органическими и неорганическими лигандами, высокие фоновые концентрации

металлов и других ионов, высокая ионная сила растворов в удобренных почвах [48, 123].

Было проведено сравнительное изучение влияния РОВ на сорбцию кадмия в трех *шелочных* почвах: неудобренной, удобренной ОСВ непосредственно перед экспериментом или заранее (за два месяца) [48]. В качестве поглотителей использовались поверхностные образцы трех типичных сельскохозяйственных почв Нью-Мексико (США) (табл. 7.1). Также была изучена сорбция металла в тех же почвах, обработанных ОСВ и осадком, экстрагированным раствором CaCl_2 0,005 моль л^{-1} (экстракт осадка). Полученные результаты представлены в виде параметров Фрейндлиха (K_F и $1/n$) для каждой изотермы сорбции (табл. 7.2).

На сорбцию кадмия в почвах Glendale и Lea обработка осадком влияла примерно одинаково. ОСВ (с нагрузкой 44,9 Мт га^{-1}) или экстракт ОСВ (с эквивалентной нагрузкой) значительно снижали сорбцию Cd в обоих образцах. Ранее приготовленные смеси осадок–почва также показали существенно меньшую сорбцию Cd по сравнению с контролем, но не настолько, как свежееудобренная почва или обработанная экстрактом ОСВ. Добавление осадка привело к снижению сорбции Cd.

Сорбция кадмия во всех случаях соответствовала типичным графикам Фрейндлиха (рис. 7.1) и была наибольшей в неудобренной (контрольной) почве, меньше в ранее удобренной и наименьшей в свежееудобренной и в обработанной экстрактом осадка почвах.

Попытки объяснить различие в поведении сорбции кадмия, выражая равновесные уровни металла через его активность, показаны на рис. 7.1б. Значения параметра Фрейндлиха K_F с учетом активности металла при этом увеличились (табл. 7.3), но относительное положение и наклон каждой изотермы не изменились. Рис. 7.1в показывает сорбцию Cd как функцию равновесной активности Cd^{2+} , скорректированной для неорганических и органических комплексов Cd. Относительное положение и наклон каждой изотермы сохранились [48].

Обработка почв в течение 25 лет осадком муниципальных сточных вод, обогащенным оксидами железа, алюминия и кальция, должна была бы улучшить адсорбционные свойства почвы для кадмия [120]. Однако экспериментальные исследования, проведенные на этих почвах, показали, что

Т а б л и ц а 7.1

Характеристики почв [48]

Почва	Литология	pH	CaCO_3 , %	ОУ, %
Glendale	Глина	7,6	8,8	0,97
Lea	Песчаный суглинок	7,8	11,0	0,57
Harvey	Тонкий песчаный суглинок	7,7	0,5	0,60

Таблица 7.2

Параметры Фрейндлиха⁽¹⁾ для сорбции Cd удобренными ОСВ почвами [48]

Эксперимент	Равновесный уровень Cd как							
	общая концентрация		общая активность		активность свободного Cd ²⁺ с учетом комплексов			
					неорганических ⁽²⁾		неорганических и органических ⁽³⁾	
	K_F	$1/n$	K_F	$1/n$	K_F	$1/n$	K_F	$1/n$
<i>Почва Lea</i>								
Контрольная	916	0,96 ^{a(4)}	1 148	0,90 ^a	2 754	0,96 ^a	2 754	0,96 ^a
Свежеудобренная ОСВ	507	1,01 ^b	974	1,01 ^b	1 905	1,01 ^b	2 089	1,01 ^b
Ранее удобренная ОСВ	603	1,00 ^b	1 047	1,00 ^b	2 239	1,00 ^b	2 570	1,00 ^b
Обработанная экстрактом	617	1,04 ^b	1 202	1,04 ^b	2 399	1,04 ^b	2 692	1,04 ^b
<i>Почва Glendale</i>								
Контрольная	1 072	0,96 ^a	1 862	0,96 ^a	2 290	0,96 ^a	2 290	0,96 ^a
Свежеудобренная ОСВ	274	0,83 ^b	449	0,83 ^b	908	0,83 ^b	1 096	0,83 ^b
Ранее удобренная ОСВ	327	0,97 ^b	585	0,97 ^b	1 660	0,97 ^b	1 660	0,97 ^b
Обработанная экстрактом	293	0,99 ^г	529	0,99 ^г	1 479	0,99 ^г	1 660	0,99 ^г

Окончание табл. 7.2

Эксперимент	Равновесный уровень Cd как							
	общая концентрация		общая активность		активность свободного Cd ²⁺ с учетом комплексов			
					неорганических ⁽²⁾		неорганических и органических ⁽³⁾	
	K_F	$1/n$	K_F	$1/n$	K_F	$1/n$	K_F	$1/n$
<i>Почва Harvey</i>								
Контрольная	457	1,01 ^a	807	1,01 ^a	1 445	1,01 ^a	1 445	1,01 ^a
Свежеудобренная ОСВ	136	1,00 ^b	240	1,00 ^b	550	1,00 ^b	601	1,00 ^b
Ранее удобренная ОСВ	259	0,95 ^a	443	0,95 ^a	832	0,95 ^a	846	0,95 ^a
Обработанная экстрактом	128	1,00 ^b	224	1,00 ^b	516	1,00 ^b	567	1,00 ^b

⁽¹⁾ В уравнениях изотерм концентрация измеряется в мг л⁻¹, содержание в твердой фазе – в мкг г⁻¹.

⁽²⁾ Активность, скорректированная только для неорганических лигандов.

⁽³⁾ Активность, скорректированная для неорганических и органических лигандов.

⁽⁴⁾ Пары параметров (K_F и $1/n$), сопровождаемые одинаковой буквой, представляют незначимо различные ($p = 0,05$) изотермы (тест наименьших квадратов).

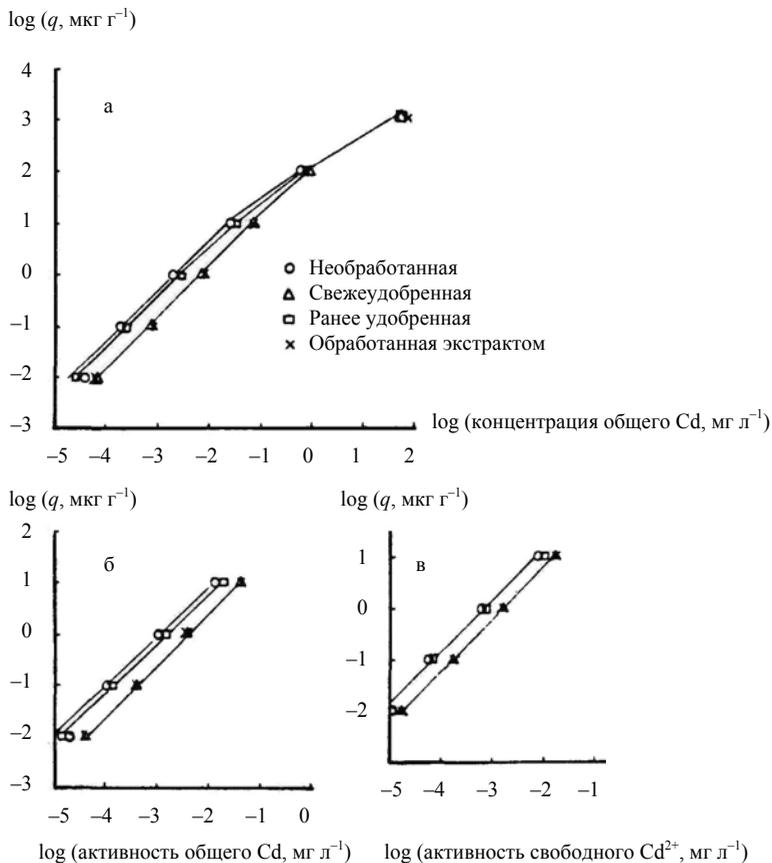


Рис. 7.1. Графики Фрейндлиха для сорбции Cd почвой Harvey [48]:

Равновесный уровень металла выражен как а) общая концентрация металла; б) общая активность металла; в) активность металла, скорректированная для неорганических и органических комплексов.

высокое содержание оксидов железа и алюминия не повышало сродство почв к кадмию, а оксиды алюминия даже ослабляли адсорбцию. Только высокое содержание кальция, напротив, увеличивало способность почв к поглощению кадмия, поскольку осадок сточных вод повышал pH почвы по сравнению с неудобренной почвой, и это увеличение все еще сохранялось спустя 25 лет после применения ОСВ. Изменение pH и высокие концентрации кальция, скорее всего, объясняли более высокие значения K_d кадмия в этих почвах (табл. 7.3).

Т а б л и ц а 7.3

Коэффициенты распределения K_d (л кг⁻¹) для кадмия, добавленного к слабоизвесткованным почвам, удобренным осадком сточных вод [120]

Удобрение	Глинистый песок	Суглинок
	pH 6,9	pH 7,4
Контроль	471	601
ОСВ с Са	1 220	1 190
ОСВ с Al	343	551
ОСВ с Fe	461	602

В работе [130] также отмечено, что после применения муниципального ОСВ к почвам растворимые кадмийорганические ассоциаты тормозили сорбцию кадмия из почвенного раствора при концентрации металла от 0,001 до 0,1 ммоль кг⁻¹ (при адсорбции низких концентраций изотерма типа S, см. рис. 1.1). Когда растворимые органические лиганды удаляли из почвы до введения кадмия, его сорбция возрастала, и изотерма имела тип L, указывая на реакцию сорбции между кадмием и почвой.

Уменьшение сродства поглотителя к кадмию в присутствии фильтратов отходов в *щелочных и слабощелочных* условиях можно объяснить увеличением ионной силы, присутствием неорганических и органических лигандов, наличием конкурирующих катионов типа кальция и других тяжелых металлов. Кроме того, возможно изменение поверхности твердых частиц при покрытии адсорбируемым органическим веществом, что может влиять на распределение Cd между поглотителем и раствором. Как правило, почвы и породы с высоким содержанием осадка сточных вод характеризуются наличием высоких концентраций органического вещества и конкурирующих макрокатионов, что вызывает снижение значений K_d .

Применение осадка сточных вод к *слабокислым* английским (ENG) и *слабощелочным* индийским (IND) почвам (см. раздел 5.2, табл. 5.4) существенно изменило поведение кадмия (при концентрации Cd в осадке 40 мг кг⁻¹ сухого веса). Увеличились значения коэффициента Фрейндлиха, $\log K_F$ ($p \leq 0,01$) (табл. 7.4) [85]. Это означает, что смеси почвы с ОСВ в *слабокислых* условиях имели более высокую сорбционную способность ($\log K_F$) для Cd, чем их неудобренные аналоги. Почвы, которые первоначально демонстрировали *кислую* реакцию либо имели грубую структуру и низкое содержание органического вещества, показали самые большие увеличения $\log K_F$ после добавления ОСВ. Удобрение осадком изменило формы изотерм сорбции Cd от кривых относительно слабого сродства в неудобренных контрольных почвах к кривым высокого сродства типа H (см. рис. 1.1).

Влияние добавления осадка сточных вод на характеристики сорбции кадмия [85]

Почва	рН	log K_f		1/n	
		контроль	с осадком	контроль	с осадком
IND-1	7,62	2,788	3,205	0,733	0,869
IND-2	8,42	3,149	3,577	0,796	0,844
IND-3	7,70	2,925	3,769	0,661	0,898
IND-4	6,30	2,267	3,313	0,723	0,810
IND-5	7,65	1,880	3,156	0,624	0,996
ENG-1	5,40	2,086	3,119	0,892	0,923
ENG-2	6,58	2,500	3,351	0,919	0,977
ENG-5	4,70	2,120	2,932	0,896	1,013
SED ⁽¹⁾	–	0,007	0,003	0,003	0,004

⁽¹⁾ Стандартная ошибка отклонения от среднего.

На поведение кадмия влияет состояние органического вещества. В *кислых* условиях ОВ имеет пониженную растворимость и хорошо поглощается твердой поверхностью, формируя новую твердую фазу. В этом случае создаются условия для повышенной адсорбции кадмия как по механизму специфической адсорбции, так и по механизму ионного обмена. В *слабощелочных* условиях растворимость органического вещества повышается, увеличивается его способность к комплексообразованию с кадмием и удерживанию его в растворенном состоянии. Адсорбция кадмия снижается, подвижность увеличивается. Однако в *сильнощелочных* условиях в осадке сточных вод, например при рН ~12, кадмий нерастворим и на 98% находится в гидролизованной форме $Cd(OH)_2$ [118].

На поведение кадмия в муниципальных отходах и осадках сточных вод большое влияние оказывают изменяющиеся в процессе деградации свалочного органического вещества окислительно-восстановительные условия. В окислительной среде со щелочным рН аморфные и кристаллические твердые фазы железа и марганца представляют собой сильные адсорбенты или матрицы соосаждения для тяжелых металлов, в том числе и кадмия. Когда окружающая среда является слабо окислительной или слабо восстановительной и имеет кислый диапазон рН, твердые оксигидроксиды железа и марганца растворены. Однако в этих условиях формируются осадки $MnCO_3$, $FeCO_3$ и сульфиды железа, которые хотя и являются более слабыми адсорбентами, чем оксигидроксиды, но все же могут удалять из рас-

твора кадмий в виде карбонатов или сульфидных минералов, если доступно достаточное количество серы [62].

Таким образом, величина pH и органическое вещество контролируют поведение кадмия [130] и могут создавать условия для повышенной миграции этого металла. Как правило, ОВ накапливается в верхнем почвенном слое, и именно там может определяться поведение кадмия. Так, в исследовании [40] установлено, что после шестилетнего применения осадка сточных вод на песчаном и тонком суглинках накопление кадмия произошло на 90% в верхнем слое 0–15 см. Нисходящая миграция кадмия в песчаной почве, орошаемой в контролируемых условиях в течение 29 лет муниципальными сточными водами (общее количество $12,8 \text{ м}^3 \text{ м}^{-2}$), проходила очень медленно, и после применения сточных вод кадмий частично мигрировал на глубину не более 0,7 м [154].

В Беркли (США) даже повышенная кислотность почвы (суглинок) и высокий процент доступности металлов для растений на участках применения ОСВ в течение 9 лет не привели к увеличенной миграции металлов в профиле почвы. Металлы оставались в зоне поступления ОСВ в почву (20 см) в течение 9 лет, несмотря на большое количество добавленного осадка [168]. Однако в дальнейшем биодegradация ОСВ в почвах и связанные с этим изменения органического вещества и pH должны привести к увеличению подвижности металлов [84].

В целом, несмотря на ослабление удерживания металла, обусловленное различными обработками почв, подвижность кадмия невелика, и кратковременные или продолжительные изучения миграции кадмия с инфильтрующимися водами показали, что она ограничивалась небольшой глубиной до 20–70 см от поверхности, или 1–2 см ниже зоны внесения ОСВ [48, 140].

Известкование почв – возможное решение проблемы предотвращения проскоков кадмия с концентрациями выше ПДК.

7.2. Депонирование твердых бытовых отходов и загрязнение подземных вод

В работе [41] изучалось влияние РОВ свалочного фильтрата, поступавшего в подземные воды в течение 20 лет, на подвижность кадмия, никеля и цинка. Сорбцию тяжелых металлов определяли в загрязненных фильтратом водоносных горизонтах. Было установлено, что РОВ свалочного фильтрата способно образовывать комплексы с этими металлами. При концентрации металлов на уровне микрограммов в литре условные константы комплексобразования ($K_{\text{усл}}$, л моль⁻¹) металлов с РОУ находятся в узкой области значений $\log K_{\text{усл}} = 4,08\text{--}4,68$ – предполагается комплекс 1 : 1. Статистическое моделирование состава комплекса для двух образцов подземных вод дало значения отношения Cd : РОУ 1,44 и 1,58.

При низких концентрациях кадмия в загрязненных свалочным фильтратом подземных водах ($< 7 \text{ мкг л}^{-1}$) изотермы адсорбции носили линейный характер (рис. 7.2). Соответствующие значения K_d показаны в табл. 7.5. Различные коэффициенты распределения металла в контрольных растворах связано с их разной ионной силой и катионным составом. С ростом концентрации РОУ в фильтрате коэффициент распределения Cd снижался в 2–2,7 раза.

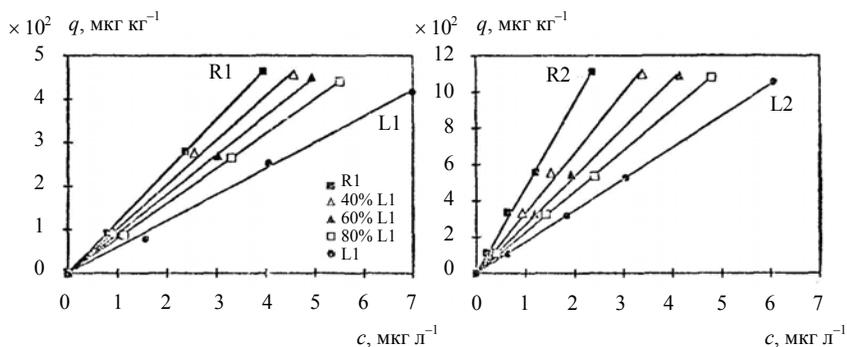


Рис. 7.2. Изотермы сорбции кадмия при низких концентрациях для различных разбавлений загрязненных фильтратом свалки подземных вод (L) и контрольных растворов (R) [41]

Т а б л и ц а 7.5

Коэффициенты распределения кадмия (K_d), оцененные по линейным участкам изотерм адсорбции для контрольных растворов (R1, R2) и различных разбавлений загрязненных фильтратом подземных вод (L1, L2) [41]

Образец	РОУ, г л ⁻¹	K_d Cd, л кг ⁻¹	95% доверительный интервал, л кг ⁻¹	r^2
R1	0,003	118	118–118	1,000
0,4 L1	0,080	101	95–108	0,997
0,6 L1	0,127	90	88–93	1,000
0,8 L1	0,177	80	79–81	1,000
L1	0,232	60	57–44	0,998
R2	0,003	472	452–492	0,998
0,4 L2	0,050	332	310–353	0,995
0,6 L2	0,075	267	256–279	0,998
0,8 L2	0,103	226	221–230	1,000
L2	0,131	174	172–175	1,000

При *высоких концентрациях* кадмия изотермы имели нелинейный характер, причем у одного образца подземных вод изотермы для загрязненного и контрольного растворов пересеклись (рис. 7.3). Это означает, что при концентрации Cd выше $2,5 \text{ мг л}^{-1}$ уже не происходит значительного комплексообразования с органическим веществом. В целом, при концентрации металлов на уровне миллиграммов в литре комплексообразование было ниже, чем на уровне микрограммов в литре: условные константы устойчивости комплексов уменьшались на порядок, что указывает на важность изучения низких концентраций металлов.

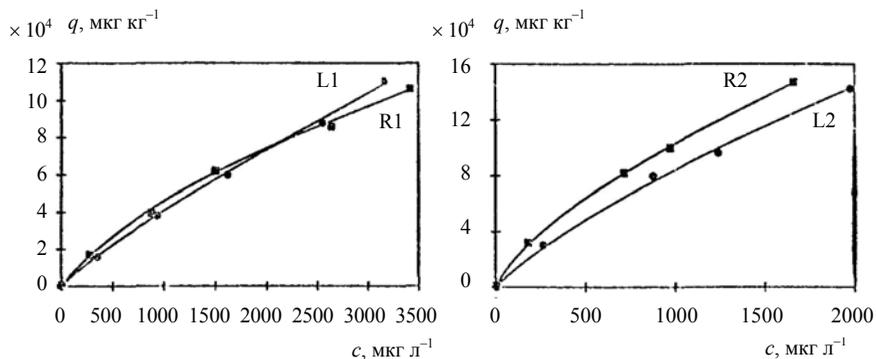


Рис. 7.3. Изотермы сорбции кадмия при высоких концентрациях для загрязненных фильтратом свалки подземных вод (L) и контрольных растворов (R) [41]

На основании значений коэффициентов распределения рассчитаны относительные скорости миграции Cd в присутствии РОУ, которые не превышали 1,2% от скорости фильтрации, указывая, что влияние растворенного органического вещества на подвижность Cd, было минимальным [41].

Сравнение поведения кадмия, поступающего в почву с фильтратами различных отходов, было проведено в работе [44]. Для образцов песчаного суглинка и песка с глубины 0,5–1,0 м изотермы сорбции кадмия, определенные в незагрязненном (контрольном) растворе почвы с *низкими концентрациями* кадмия в диапазоне $0,5\text{--}25 \text{ мкг л}^{-1}$ при pH 6,65 и 5,5 (фоновый раствор $\text{CaCl}_2 \cdot 10^{-3} \text{ моль л}^{-1}$), были близки к линейным. Коэффициенты распределения составляли 1700 и 780 л г^{-1} при pH 6,65 и 225 и 250 л г^{-1} при pH 5,5 для песчаного суглинка и песка, соответственно (табл. 7.6). Под влиянием фильтрата отходов коэффициент распределения кадмия снижался по сравнению с контрольным раствором примерно в 30–250 раз. Относительная скорость миграции кадмия, присутствующего в фильтратах отходов, составляла около 0,008–0,15 (относительно воды) по сравнению с 0,0001–0,0009 для той же почвы и pH в контрольном растворе [43].

Сводка наблюдавшихся значений K_d кадмия (л г^{-1})
в зависимости от экспериментального раствора [44]

Почва	Литология	рН	K_d в контрольном растворе и фильтратах отходов				
			CaCl_2 , 10^{-3} моль л^{-1}	Компост А	Компост В	Шлак	ОСВ
163С	Песок	6,65	780	3,5	4,9	10	25
163С	Песок	5,50	250	1,2	1,1	–	–
167С	Песчаный суглинок	6,65	1 700	6,5	13	26	21
167С	Песчаный суглинок	5,50	225	5,2	3,3	–	–

7.3. Изменение условий известкования почв и миграция кадмия

При длительном известковании песчаных и глинистых почв северной Германии происходило повышение рН от 4,1 до 6,9 [60]. С прекращением регулярного известкования в условиях антропогенных выпадений SO_2 , NH_3 и NO_x наблюдается процесс подкисления почвы, который может привести к ускорению процесса миграции кадмия [55]. В песчаных почвах с низкой буферизирующей способностью снижение рН может происходить быстро. Например, в верхнем слое некоторых почв Голландии, переведенных в лесные, рН в течение 20–30 лет уменьшился от 6 до 4 [142]. Повышенное выщелачивание тяжелых металлов из-за прогрессирующего подкисления почвы наблюдалось и в полевых экспериментах [27], но в этих работах не предпринималось попыток моделировать миграцию тяжелых металлов.

Авторы [55] провели моделирование миграции кадмия из загрязненной атмосферными выпадениями почвы в полевых и экспериментальных условиях. Поскольку при окислительных условиях следует учитывать изменения в распределении Cd, обусловленные снижением рН, для описания зависимости изотермы сорбции от рН использовалось расширенное уравнение Фрейндлиха:

$$q = k' (\text{H}^+)^a c,$$

где q – содержание Cd на твердой фазе (мг кг^{-1}); (H^+) – активность протона (моль л^{-1}) на обменной поверхности; k' и a – параметры сорбции, полученные из серии экспериментов. Параметр Фрейндлиха $1/n$ был принят за 1, поскольку серия экспериментов не показала никакой зависимости от нагрузки кадмия. Для прогноза миграции в полевом масштабе зависимость параметра сорбции, k' , от содержания ОУ была описана как:

$$\log k' = \log (k^*) + b \log(\%OУ),$$

где k^* и b – константы, получаемые путем анализа регрессии. Таким образом, построено общее уравнение (ср. уравнение 3.1)

$$q = k^* (H^+)^a OУ^b c. \quad (7.1)$$

Для всех почв коэффициент распределения кадмия, K_d , определялся в экстрактах $CaCl_2$ (0,001 моль $л^{-1}$) при различных значениях рН. На основе уравнения (7.1) получено соотношение для $\log K_d$ относительно рН и содержания ОУ почвы:

$$\log K_d = -1,43 + 0,84 \log \%OУ + 0,62 \text{ рН}, \quad R^2 = 0,90, \quad N = 1095. \quad (7.2)$$

Снижение рН обусловило слабое удерживание кадмия в верхних слоях почвы, а его накопление наблюдалось в более глубоких слоях, где влияние рН отсутствовало или было невелико. Пик концентрации кадмия в растворе находился на глубине фронта рН. Прогнозные профили хорошо согласовались с результатами наблюдений [55].

Полученное уравнение регрессии (7.2), связывающее K_d кадмия со свойствами почвы (рН и ОУ), сравнили с уравнениями, опубликованными в литературе (табл. 7.7). В пределах наиболее реальных диапазонов рН (3–6,5) и содержания ОУ (0,3–5%) все уравнения прогнозируют значения K_d , хорошо согласующиеся с расчетными. Результат миграционных расчетов по любому из этих уравнений оказывается таким же, как в приведенных авторами [55] оценках: основной проскок прогнозируется на 2250–2300 гт. с концентрациями кадмия на глубине 90 см порядка 0,2 мг $л^{-1}$.

В почвах, исследованных в [55], пиковые концентрации Cd были найдены на глубине фронта окисления, что соответствовало модельным прогнозам и наблюдалось также в [96] для следовых металлов в песчаном известковом водоносном горизонте. Следовательно, прогнозное время проскока Cd сильно зависит от прогнозной скорости движения фронта окисления ($v_{\text{кисл.}}$), которая определяется протон-буферирующей способностью пород. Эту скорость можно легко рассчитать по следующему уравнению:

$$v_{\text{кисл.}} = \text{НК} / \text{КНС},$$

где НК – нагрузка кислот, КНС – кислотонейтрализующая способность. Например, в исследовании [96] нагрузка кислот была порядка 3 кмоль $га^{-1} \text{ лет}^{-1}$. Буферирование протона происходило, в основном, путем катионного обмена, и ЕКО отложений составляла около 0,003 моль $кг^{-1}$. Принимая объемную плотность почвы 1,8 г $см^{-3}$, авторы [96] прогнозировали КНС = 0,54 кмоль $га^{-1} \text{ см}^{-1}$, что привело к оценке $v_{\text{кисл.}} = 5,5 \text{ см лет}^{-1}$, которая хорошо согласуется со скоростью, наблюдавшейся в [55].

Т а б л и ц а 7.7

Сводка значений коэффициентов опубликованных в литературе уравнений линейной регрессии, связывающих $\log K_d \text{ Cd}$ (л кг^{-1}) с рН и содержанием органического углерода (ОУ, %) [55]

Комментарии	Коэффициенты регрессии			Ссылка
	Отсечка	рН	$\log (\% \text{ ОУ})$	
240 образцов почвы с одного поля, рН регулировали к различным значениям (3 и 5,7); (изотопный) K_d и рН определяли в фоновом растворе CaCl_2 0,001 моль л^{-1}	-1,32	0,62	0,84	[55]
Компиляция исследований ($N = 751$)	-0,65	0,48	0,82	[145]
37 почв с широким диапазоном свойств; K_d для поровых вод; рН определяли в фоновом растворе CaCl_2 0,01 моль л^{-1}	-0,39	0,40	0,77	[53]
15 почв, рН регулировали к различным значениям; K_d (адсорбция) и рН определяли в фоновом растворе NaNO_3 0,01 моль л^{-1} (см. раздел 3.1)	-0,88	0,52	1,0 ⁽¹⁾	[104] ⁽²⁾
63 образца почв с широким диапазоном свойств; K_d (адсорбция) и рН определяли в фоновом растворе CaCl_2 0,001 моль л^{-1} (см. раздел 5.1)	-0,98	0,51	0,51	[47] ⁽²⁾
—	-0,97	0,50	1,0 ⁽¹⁾	[164] ⁽³⁾
33 почвы с широким диапазоном свойств; K_d (адсорбция) и рН определяли в разбавленных солевых экстрактах ($I = 0,011$ моль л^{-1})	-1,57	0,59	1,0 ⁽¹⁾	[67]

⁽¹⁾ Коэффициент 1 получен не из анализа регрессии; K_d нормализован относительно содержания органического вещества до регрессии с рН.

⁽²⁾ Сообщается об уравнении регрессии относительно содержания ОВ. Чтобы получить уравнение относительно содержания органического углерода, авторы [55] пересчитали отсечку, приняв ОВ = 1,7 ОУ.

⁽³⁾ В [164] рассмотрено расширенное уравнение Фрейндлиха $q = k \text{ ОУ } c_{\text{н}}^{-0,5} c^{0,85}$. Уравнение (с постоянным K_d), представленное в таблице коэффициентами регрессии, прогнозирует такое же значение K_d , как это уравнение типа Фрейндлиха при $c = 0,005 \text{ мг л}^{-1}$, и дает разумные приближения (в пределах коэффициента 2) для важного диапазона концентраций Cd (между 0,1 мкг л^{-1} и 0,25 мг л^{-1}).

Использованная модель миграции кадмия в почвах, испытывающих подкисление в верхних слоях, содержит много неявных упрощений. Не учитывается возможное влияние колебаний уровня подземных вод на рН и миграцию Cd. Не рассматривается накопление органического вещества

в верхнем слое почвы, например, при лесонасаждении и рециркуляции катионов растениями, что может обусловить более медленное, чем расчетное, подкисление верхнего слоя. Однако эта возможная недооценка pH в верхнем слое почвы, скорее всего, существенно не повлияет на прогноз миграции кадмия, поскольку этот эффект ограничен верхними сантиметрами профиля [156], а кадмий за относительно короткое время мигрирует в более глубокие слои. Не учитывается комплексообразование Cd с растворенным органическим веществом, поскольку сродство РОВ к Cd довольно слабое, и количество свободного иона кадмия в почвенных растворах сельскохозяйственных или загрязненных почв, как правило, превышает 50% общего Cd, за исключением почв с $\text{pH} > 7,7$ [131]. Влияние концентрации кальция на удерживание и миграцию Cd также не рассматривается. В целом, несмотря на упрощения, предложенная модель все же охватывает самые важные процессы для прогноза миграции Cd [55].

Таким образом, выведение из сельскохозяйственного оборота земель, сильно загрязненных Cd, может иметь серьезные экологические последствия, особенно там, где подземные воды расположены близко к поверхности и где почва уязвима для подкисления (низкая ЕКО, отсутствие свободного CaCO_3).

7.4. Выщелачивание кадмия из загрязненных почв и отходов различных материалов

7.4.1. Потенциал выщелачивания

В целях управления отходами, для оценки их воздействия на окружающую среду, в научных исследованиях проводятся тесты на выщелачивание для широкого спектра материалов. Эти тесты помогают понять, что происходит с отходами, загрязненными почвами и отложениями при инфильтрации воды, когда в раствор могут выделяться, например, тяжелые металлы. Способность к выщелачиванию специфического металла зависит от различных параметров (например, pH, окислительно-восстановительный потенциал, комплексообразование), влияние которых может более четко проявляться для одного материала по сравнению с другим.

Проведенный Н. А. van der Sloot с соавт. анализ поведения различных отходов, минералов и почв в процессе выщелачивания позволяет применить обобщенный подход к характеристике способности материала выделять загрязнители [163]. В табл. 7.8 указаны материалы, протестированные в целях выявления сходства и различия в их растворимости и выщелачивании кадмия и цинка. Выбранные материалы характеризуются высоким содержанием макрокомпонентов и следовых металлов и охватывают широкий диапазон различных кислотно-основных свойств и содержания органического вещества.

Образцы изучавшихся материалов [163]

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

⁽¹⁾ Нидерландские источники: ICOVA – предприятие по обработке отходов, WAV – Ассоциация по обработке отходов, ECN – Фонд энергетических исследований, Vliegasunie – предприятие по переработке золы, RIVM – Национальный институт здравоохранения и защиты окружающей среды, TNO – Организация прикладных научных исследований; европейский источник: M&T-DGXII – Программа измерений и тестирования Европейской комиссии, главное управление XII.

Авторы [163] попытались оценить различия при выщелачивании металлов для различных матриц, используя процедуру со статичным рН. На рис. 7.4 показано выделение Cd в раствор из девяти материалов, перечисленных в табл. 7.8. На рисунке отмечено исходное значение рН материала, определенное путем его обработки водой без внешних воздействий или регулирования. При понижении рН кривые выщелачивания обычно приближаются к плато, которое соответствует массе металла, потенциально способной к выщелачиванию. Максимальное количество металла, которое может выделиться в раствор из единицы массы отходов, называется *потенциалом выщелачивания* (ПВ).

Кадмий демонстрирует сходное поведение при выщелачивании для всех материалов. Значения, близкие к ПВ, наблюдаются в области рН 4. Как правило, при низких значениях рН выделение кадмия в раствор достаточно велико. С ростом рН оно заметно снижается. Однако в почве, удобренной сточными водами, выщелачивание кадмия имеет иной характер (рис. 7.4з). Минимальные значения достигаются в области нейтральных и слабощелочных рН, а затем при рН > 8 количество выщелоченного кадмия начинает заметно возрастать. В удобренной почве существенно комплексобразование кадмия с РОВ.

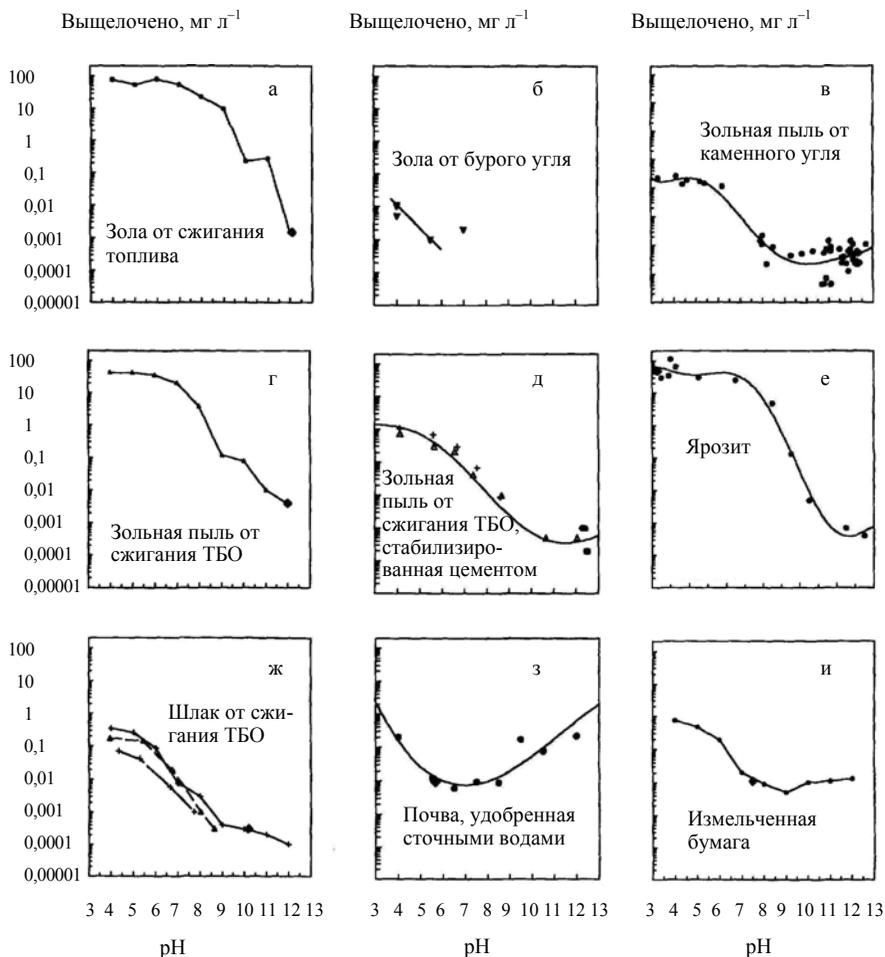


Рис. 7.4. Выщелачивание кадмия из различных материалов как функция рН [163]:

Данные получены в серии тестов с регулируемым рН при отношении «жидкая / твердая фаза» = 10. Значок ♦ указывает на собственный рН материала.

Потенциал выщелачивания и фактический вынос кадмия при рН материала представлены в табл. 7.9. Если количество фактически выщелоченного металла – единственное полученное число, то очевидно, что, например, в случае топливной золы создается ложное ощущение безопасности из-за низкой способности золы выделять металл при рН отходов 12. Однако любое незначительное уменьшение рН (например, при поглощении CO₂) будет

Характеристики выщелачивания кадмия из различных материалов⁽¹⁾ [163]

Материал	Потенциал выщелачивания, мг кг ⁻¹	Выщелачивание при рН материала, мг кг ⁻¹	Определяющие факторы, помимо рН
Топливная зола	900	0,01	СГ
Зольная пыль ТБО	50	0,005	СГ
Шлак ТБО	3	0,003	СГ, карбонат
Зола от бурого угля	0,1	<0,001	–
Стабилизированная цементом зольная пыль ТБО	20	0,01	СГ
Почва, удобренная сточными водами	20	0,1	РОВ, карбонат
Зольная пыль от каменного угля	0,1	0,01–0,001	–
Ярозит	800	800	–
Измельченная бумага	10	0,1	РОВ, карбонат

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

приводить к существенному увеличению подвижности Cd. Различие между ПВ, который определяется доступностью металла для выщелачивания, и фактическим выщелачиванием, которое в отсутствие внешних воздействий диктуется непосредственно материалом, может быть весьма существенным (> 10⁴ раз). Последняя колонка в табл. 7.9 показывает, что способность различных материалов к выщелачиванию кадмия определяется, помимо рН, ограниченным числом ключевых факторов.

Например, существенно влияние хлорид-иона, которое может быть рассчитано с помощью геохимических моделей типа MINTEQA2 [17]. Когда уровень растворимого хлора в материале отходов увеличивается, формирование растворимых хлорокомплексов кадмия растягивает плато на кривой выщелачивания до более высоких значений рН. Чувствительность кадмия к уровню СГ можно проследить на рис. 7.4, где шлак ТБО, зольная пыль ТБО и топливная зола (рис. 7.4ж, г, а, соответственно) образуют характерную последовательность чувствительности кадмия к уровню хлорид-иона: общее содержание хлора в этих золах – 1500, 18 000 и 50 000 мг кг⁻¹, соответственно.

Таким образом, в результате небольших колебаний рН могут происходить значительные изменения фактического выноса металла. Возможность таких критических ситуаций выявляется только по данным о выщелачивании как функции рН.

7.4.2. Геохимическое моделирование выщелачивания кадмия

Знание химических форм элементов в фильтраатах позволяет прогнозировать их вынос при использовании или депонировании материала в зависимости от изменений окружающей среды (например, pH, окислительно-восстановительного потенциала, природы макроэлементов). Кроме того, для снижения возможной степени загрязнения окружающей среды, обусловленного используемыми материалами, можно разработать их модификации на основе изменения химического состава.

Для расчета химического состава растворов, полученных в экспериментах по выщелачиванию металлов со статичным pH, Н. А. van der Sloot с соавт. использовали программу геохимического моделирования MINTEQA2 [17]. Кроме того, они рассчитали и дали прогноз концентрации кадмия, предполагая равновесие между фильтраатами и некоторыми почвенными минералами. Эти минералы были выбраны на основе их индексов насыщенности, полученных в расчетах по MINTEQA2, и / или на основе вероятности их присутствия или формирования в условиях эксперимента. Авторы [17] использовали термодинамические данные из стандартной базы данных MINTEQA2. Модельные прогнозы были получены как общие концентрации элемента, а не активности свободного иона, в растворах фильтраата при каждом pH. Этот подход позволил отобразить результаты вместе с аналитическими данными по выщелачиванию металла в виде графика логарифма его концентрации относительно pH, показывающего характерную форму общих кривых выщелачивания и уровни концентрации (например, рис. 7.4).

Концентрации общего растворенного кадмия в фильтраатах из *краснозема* (природный pH 7,30) и *удобренной сточными водами почвы* (природный pH 5,65) как функции конечного pH фильтраата представлены на рис. 7.5а. На рис. 7.5б кроме того показан прогноз MINTEQA2 в предположении равновесия с отавитом, CdCO_3 (использованы независимо определенные концентрации карбоната). Авторы [17] рассчитали, что в фильтраатах этот минерал был близок к насыщению.

В известковых почвах растворимость кадмия определяется взаимодействием с фазами карбоната кальция [63]. Одним из конечных компонентов системы «твердая фаза – раствор», формирующихся в этом процессе, может стать CdCO_3 [49]. Хотя при pH 7–8 фильтраат близок к насыщению отавитом, при более низком pH растворы явно не насыщены, а при более высоком pH – перенасыщены относительно этого минерала. При pH < 7 выщелачивание кадмия может определять сорбция (на оксидах железа или органических твердых фазах), тогда как при pH > 8 и высокой концентрации растворенного органического углерода в фильтраатах из удобренной сточными водами почвы (рис. 7.6) возможно комплексообразование Cd органическим веществом. В красноземной почве содержание кадмия остается очень низким. Растворимость в этой почве, возможно, определяется сорбцией Cd оксидами железа. При высоком pH намного более низкие значения

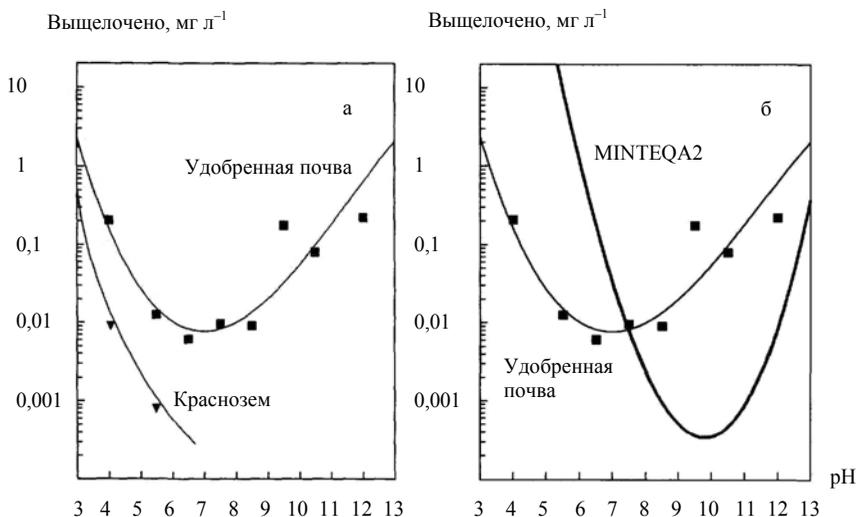


Рис. 7.5. Выщелачивание кадмия из почв (по [163]):

а) результаты экспериментов для удобренной почвы и краснозема; б) результаты экспериментов и геохимическое моделирование программой MINTEQA2 для удобренной почвы. ■, ▼ – тесты с регулируемым рН; отношение «жидкая / твердая фаза» = 10.

РОУ в фильтратах (рис. 7.6), очевидно, не могут увеличить концентрации растворенного Cd столь же сильно, как в удобренной сточными водами почве.

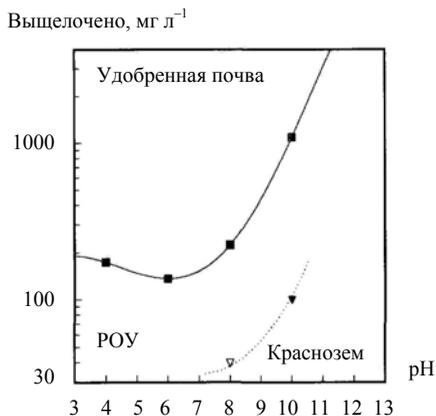


Рис. 7.6. Выщелачивание растворенного органического углерода из краснозема и удобренной сточными водами почвы как функция рН (по [163])

Результаты экспериментов со статичным рН и моделирование MINTEQA2 выщелачивания Cd из шлака от сжигания ТБО показаны на рис. 7.7. При низком рН из шлака вымывается значительное количество кадмия, которое существенно снижается при увеличении рН до 8–9. При более высоких значениях рН концентрации Cd близки пределу обнаружения методом ИСП – 1 мкг л⁻¹. Рис. 7.7 включает линию устойчивости для отавита (CdCO₃), рассчитанную по независимым определениям общего карбоната (фильтраты не находятся в равновесии с атмосферным CO₂). Известно, что Cd имеет очень высокое сродство к поверхности карбоната кальция. Соосаждение или формирование системы «твердая фаза – раствор» с кальцитом могут ограничивать концентрации Cd более низкими уровнями, чем можно прогнозировать по растворимости отавита [49].

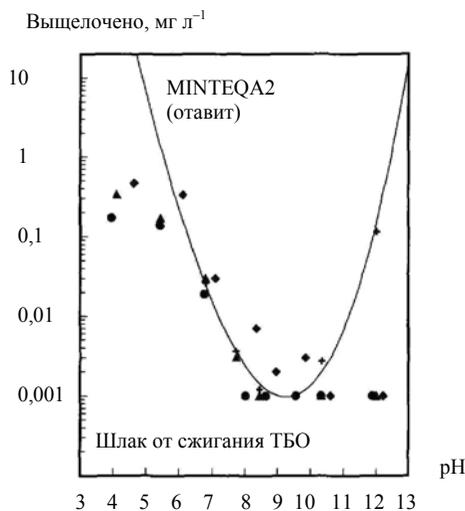


Рис. 7.7. Геохимическое моделирование с помощью MINTEQA2 выщелачивания кадмия из шлака от сжигания отходов ТБО (отавит – CdCO₃) [163]

7.5. Атмосферные выпадения вблизи предприятий горной промышленности и миграция кадмия

7.5.1. Относительное удерживание Cd в профиле почвы

Хвосты горной промышленности, определенные в [169] как тонко измельченные частицы руды и камней, являются наиболее экологически важными компонентами исторических участков добычи руд, поскольку хвосты могут

переноситься ветром и водой и после осаждения окисляться, высвобождая металлы [51, 141]. В пределах профиля почвы тяжелые металлы накапливаются в богатом гумусом верхнем слое благодаря высокой адсорбционной способности гумусовых соединений. Влияние глин на общую адсорбционную способность природной почвы для металлов незначительно по сравнению с вкладом органического вещества [32]. G. Merrington и В. J. Alloway [122] привели оценку общего времени пребывания кадмия в почвенной системе 75–380 лет.

Для данного металла *относительную удерживающую способность почвы* можно охарактеризовать величиной $R = Me / (A \times 100)$, где Me – измеренное содержание металла в 1 м^2 поверхностного слоя глубиной 5 см; A – измеренное годовое атмосферное выпадение металла на 1 м^2 поверхности почвы; 100 лет – консервативная оценка продолжительности выпадений хвостов. Период, за который измерена скорость поступления, должен быть представительным для климатических условий и местного землепользования. Если принять, что атмосферные выпадения тяжелых металлов из хвостохранилищ на окружающие почвы происходили в течение по крайней мере 100 лет с такими средними скоростями, как измеренные в год исследования, то в отсутствие потерь суммарное количество присутствовавшего и поступившего металла дало бы $R \geq 1$. Значение $R < 1$ указывает на некоторую потерю металла, выпавшего на поверхность почвы. Металлы, слабо адсорбируемые в пределах поверхностного слоя, будут иметь R значительно меньше 1.

Результаты расчета показателя R для территорий вблизи шахт Frongoch и West Chiverton (табл. 7.10) показывают, что кадмий слабо удерживается в верхнем 5-см слое почвы (рН имеет низкие значения всюду по профилям).

Значения показателя относительного удерживания ($R = 0,01–0,17$) для кадмия отражают его увеличенную подвижность в этих тонких, умеренно дренированных кислых почвах. Режимы высокой инфильтрации способствуют выносу металла из экосистем почвы в подземные воды [26]. Значения K_d Cd, определенные в почвах вблизи шахт Frongoch и West Chiverton, низки по сравнению со значениями, полученными другими исследователями для сельскохозяйственных почв. Например, в рассмотренной выше работе [47] по адсорбционному поведению Cd на 21 профиле в Дании получены значения K_d в пределах $15–2450 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ (см. раздел 5.1). Низкая адсорбционная способность верхних 5 см почв вблизи шахт Frongoch и West Chiverton, указывает, что время удерживания Cd в профиле почвы невелико. Профили содержания кадмия не показывают никакой отчетливой зоны накопления Cd ни на одном участке (рис. 7.8). Содержание металла в профилях кернов загрязненных почв близко к значениям в верхних 5 см фоновых почв [122].

Построенные изотермы показали линейные соотношения между адсорбированным кадмием и концентрациями в равновесном растворе (рис. 7.9).

Т а б л и ц а 7.10

Скорость выпадения, показатель относительного удерживания в верхних 5 см почвы (R) и значение K_d кадмия вблизи шахт Frongoch и West Chiverton [122]

Характеристика	Значение
<i>Участок 1 Frongoch</i>	
Скорость выпадения, г м^{-2}	0,00156
R	0,17
K_d , $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$	69,09
<i>Участок 2 Frongoch</i>	
Скорость выпадения, г м^{-2}	0,027
R	0,01
K_d , $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$	12,20
<i>Участок 1 West Chiverton</i>	
Скорость выпадения, г м^{-2}	0,0068
R	0,68
K_d , $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$	15,25
<i>Участок 2 West Chiverton</i>	
Скорость выпадения, г м^{-2}	0,0089
R	0,04
K_d , $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$	31,94

Наклон линейной модели является коэффициентом распределения, K_d ($\text{см}^3 \text{г}^{-1}$), и показателем сродства растворенного вещества к поверхности. Самые высокие значения K_d кадмия ($69 \text{ см}^3 \text{г}^{-1}$) соответствуют поглотителям с наибольшим относительным удерживанием этих элементов. Самое низкое значение K_d ($12 \text{ см}^3 \text{г}^{-1}$) в верхнем слое почвы Frongoch соответствует наименьшему относительному удерживанию кадмия ($R = 0,01$) [122].

Несмотря на значительные скорости выпадения кадмия на почвы в окрестности шахт, близость содержания Cd (г м^{-2}) в пределах верхних 5 см фоновых почв и кернов загрязненных почв позволяет предположить значительную миграцию металла из почвенного профиля с инфильтрующими водами. Поскольку в пределах профилей кернов никакой отчетливой зоны накопления Cd не обнаружено – видимо, кадмий выносятся из почвы. Этот вывод также подтверждается расчетными значениями показателя относительного удерживания R . Увеличенная миграция Cd в пределах таких

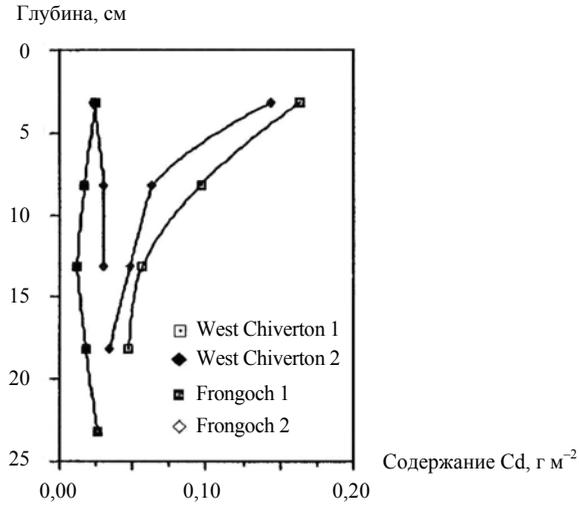


Рис. 7.8. Средние профили содержания кадмия в почвах вблизи шахт Frongoch и West Chiverton [122]

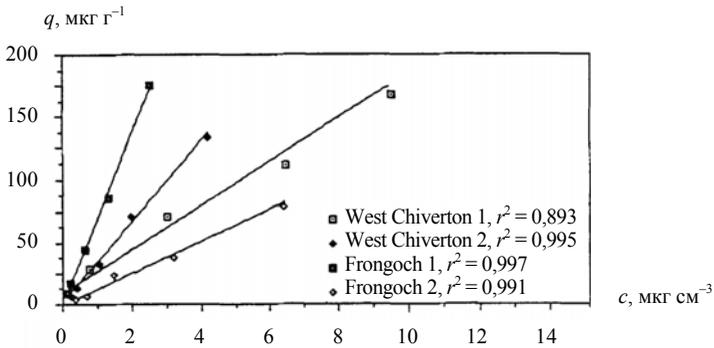


Рис. 7.9. Изотермы адсорбции кадмия почвами из верхних 5 см кернов вблизи шахт West Chiverton и Frongoch [122]

почвенных систем выдвигает на первый план важную для защиты окружающей среды задачу: определить баланс металла на загрязненных участках вблизи шахт, где добывалась руда. Кадмий из хвостов горной промышленности достигает почвы, главным образом, как гостевой элемент в сфалерите (ZnS), окисляясь прежде, чем ионы кадмия выделяются в окружающую почвенную среду. Однако это, видимо, не влияет на возможность его выщелачивания и удаления из почвенной системы [19].

7.5.2. Моделирование миграции кадмия в профилях почвы

Тяжелые металлы, откладывающиеся на почвах вблизи предприятий цветной металлургии, часто находят в почвенных и подземных водах в концентрациях, требующих очистки подземных вод. Полноценные полевые наблюдения скоростей миграции сильно сорбирующихся компонентов типа Cd требуют масштабов времени от нескольких десятилетий до многих столетий, что недостижимо в планируемых заранее полевых экспериментах. Из-за практических ограничений, связанных с измерениями миграции металла в натуральных условиях, эксперименты проводят в лабораторных колонках почвы, где процесс миграции ускорен посредством увеличения скорости потока (например, [149]). Однако такой усиленный инфильтрационный тест может создать неравновесные условия, не встречающиеся в природе. Для условий, которые исключают экспериментальное исследование, можно использовать математические модели, прогнозирующие миграцию металла в почвах. В некоторых случаях применялась модель трубки тока для прогнозирования миграции Cd в гетерогенном профиле почвы [164]. Стохастический коэффициент сорбции рассчитывался по распределениям pH и содержания органического вещества, а для получения функции плотности вероятности водного потока были использованы методы шкалирования. Стохастическая модель прогнозировала более быстрый проскок реактивного растворенного вещества, чем модель, содержащая усредненные миграционные параметры. В работе [31] были проведены нелинейно реагирующего растворенного вещества в физической и химической гетерогенной пористой среде. Используя численное моделирование методом Монте Карло и анализ моментов, авторы нашли, что положение шлейфа нелинейно реагирующего загрязнителя зависит от неоднородности области потока и нелинейной сорбции, а форма шлейфа определяется степенью нелинейной сорбции.

Несмотря на огромный прогресс в разработке математических моделей сохраняется настоятельная потребность в количественных данных, чтобы оценить пригодность этих моделей для прогнозирования миграции реактивного растворенного вещества в природе. Данных о продолжительной миграции металла очень мало, но их можно собрать вблизи предприятий цветной металлургии, где металлы отлагались более 100 лет. Сравнивая наблюдаемые профили металла и профили, реконструированные с помощью модели миграции, можно оценить точность прогнозных расчетов. Такую процедуру выполнили авторы [39] для оценки эффективности стохастических–конвективных и конвективных–дисперсионных моделей миграции растворенного вещества при прогнозировании миграции Zn в локальных профилях почвы вблизи предприятия по выплавке цинка.

В исследовании [150] была использована стохастическая модель конвекции–дисперсии для прогнозирования перераспределения Cd в первоначально свободной от кадмия гетерогенной полевой почве после продолжительных выпадений Cd. Экспериментальная площадка была представлена

как совокупность независимых вертикальных колонок почвы. Локальная миграция в каждой колонке описывалась как процесс конвективно-дисперсионной миграции. Для прогнозирования современных профилей Cd в полевом масштабе использованы статистические моменты стохастических переменных, определяющих миграцию Cd.

Для описания удерживания Cd в почве были использованы два типа изотерм сорбции: линейная изотерма, характеризующаяся определенным в полевых условиях коэффициентом распределения K_d , и нелинейная изотерма типа Фрейндлиха, характеризующаяся полученными в лабораторных экспериментах константой сорбции K_F и показателем степени $1/n$. С этими двумя моделями сорбции были проведены расчеты миграции Cd по методу Монте-Карло. Анализ эффективности моделей показал, что модель с нелинейной сорбцией восстановила современные профили Cd по глубине лучше, чем та же модель миграции, использующая линейную изотерму сорбции. Далее было показано, что расчеты, проведенные с нелинейной моделью сорбции, завышали среднее общее содержание Cd в верхних слоях почвы (т. е. в горизонтах E, Bh и Bh + C). Модель миграции с линейной изотермой сорбции занижала его в E-горизонте, но завышала в подпочве (т. е. в C-горизонте). Оба модельных подхода не могли описать поведение Cd в нескольких верхних сантиметрах почвы. Чтобы лучше представить миграцию Cd в A-горизонте, в модель необходимо включить процессы стабилизации и биологические циклы в ризосфере (локальные изменения pH, хелатирование...). Значения содержания Cd, при которых требуется *очистка почвы*, были достигнуты только в накоплениях A- и Bh-горизонтов, хотя фоновое значение оказалось превышено на всех глубинах. Концентрации Cd в поровых водах в профиле почвы на порядок выше значений, при достижении которых требуется *очистка подземных вод* [150].

С помощью миграционных расчетов установлено, что центр масс шлейфа Cd прошел через Bh-горизонт и в момент исследования был расположен на глубине 30–40 см. Предварительные прогнозы показали, что средняя точка шлейфа Cd достигнет основания профиля почвы в пределах 60 лет. При культивировании почву перепаживали, известковали и удобряли органическим веществом. В итоге гипотетический верхний слой сельскохозяйственной почвы имел среднее значение pH $\mu_{pH} = 5,87$ со стандартным отклонением $\sigma_{pH} = 0,32$. В этих условиях культивирование привело к значительному снижению количества Cd, которое выщелачивалось из профиля почвы в пределах расчетного периода, и сокращению времени, необходимого для снижения концентрации Cd в потоке у основания профиля почвы до значений, при которых уже не требуется очистка подземных вод. Без культивирования верхнего слоя почвы понадобилось бы еще 230 лет, чтобы снизить концентрацию Cd в потоке из профиля почвы до $0,02 \text{ мг л}^{-1}$, тогда как после перепаживания и удобрения верхних 40 см для достижения той же концентрации потребуется только 80 лет [150].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Адсорбция – один из основных процессов определяющих поведение металла в системе «вода – порода». Адсорбционное поведение металла во многом контролируется физико-химическими параметрами поглотителя, а также составом водной фазы, находящейся в равновесии с поглотителем.

Вклад слоистых силикатов и гидроксидов алюминия в сорбцию Cd более значим, чем вклад кристаллической фазы оксидов железа, и зависит от заряда поверхности сорбента (ЕКО), рН и концентрации раствора электролита. Сорбция катиона металла слоистыми силикатами обусловлена совместным влиянием ионного обмена на участках с постоянным зарядом на главной плоскости и комплексообразованием на участках гидроксида с нарушенными связями на ребрах кристаллов.

Для *низких* (следовых) концентраций кадмия характерна *специфическая* сорбция. Доля специфически сорбированного кадмия зависит от минерального состава поглотителя, и для почв с преобладанием монтмориллонита, органических соединений (твердое гумусовое вещество), каолинит-гетита или вермикулита она различалась, но в целом составляла около 30%. Порядок *специфической* сорбции кадмия указанными природными поглотителями соответствует последовательности: монтмориллонит > органическая почва > вермикулит > каолинит-гетит. Каолинит и оксиды железа имеют более низкую способность удерживать кадмий посредством механизма специфической сорбции, чем другие поглотители (2 : 1 слоистые силикаты и гумусовое вещество). Порядок *общей* сорбции кадмия – монтмориллонит > органическая фаза > каолинит-гетит > вермикулит. При *высоких нагрузках* (концентрациях) кадмия основной механизм его поглощения минеральными составляющими почв – обменная адсорбция, на которую приходится до 37% всего кадмия.

Сорбция кадмия в значительной степени зависит от состава раствора в равновесии вода – порода. При изучении факторов, влияющих на процесс распределения кадмия в системе «вода – порода», особое внимание уделяется содержанию ионов водорода. Это один из определяющих параметров адсорбции кадмия, которая приблизительно удваивается при каждом увеличении рН на 0,5 единицы в интервале рН от 4 до 7. Увеличение сорбции Cd с ростом рН может быть обусловлено либо комплексообразованием кадмия на краевых участках AlOH или SiOH, либо формированием

поверхностного обменного комплекса CdOH^+ . Как правило, при низких значениях pH выщелачивание кадмия проходит достаточно интенсивно, с ростом pH оно заметно снижается.

Влияние сопутствующих катионов на сорбцию кадмия проявляется непосредственно через конкуренцию за адсорбционные участки и может быть существенным. В экспериментах при одновременном присутствии смеси металлов, таких как Ni, Co и Zn (или Cr, Cu и Pb), сорбция кадмия в верхнем слое почв резко снижалась и K_d кадмия уменьшался в 2–14 раз.

Применение осадка сточных вод в качестве удобрения обычно увеличивает содержание некоторых тяжелых металлов в почве, и наиболее важным из них, типично связанным с ОСВ, является кадмий. В большинстве исследований, где сравнивалась подвижность тяжелых металлов в почве, удобренной ОСВ или сточными водами, кадмий определен как самый подвижный металл. Добавление органического вещества с ОСВ изменяет поведение кадмия. При низких значениях pH (в кислых условиях) ОВ имеет пониженную растворимость и хорошо поглощается на поверхности, формируя новую твердую фазу и тем самым создавая условия для повышенной адсорбции кадмия как по механизму специфической адсорбции, так и по механизму ионного обмена. В слабощелочных условиях растворимость органического вещества повышается, увеличивается его способность к комплексообразованию с кадмием, что приводит к удерживанию металла в растворенном состоянии. Адсорбция кадмия снижается, подвижность увеличивается.

В почве, удобренной сточными водами, вынос кадмия с инфильтрующимися водами меняет свой характер в зависимости от pH. Подвижность кадмия заметно возрастает в области $\text{pH} > 8$. В этом случае существенно комплексообразование кадмия с растворенным органическим веществом. Для предотвращения проскока Cd с концентрациями, намного превышающими ПДК, возможным решением является известкование: как отмечают авторы [2], в карбонатных почвах органическое вещество не фиксирует кадмий.

С другой стороны, возможное подкисление почв за счет антропогенных выбросов или выведения из сельскохозяйственного оборота земель, сильно загрязненных Cd, может иметь серьезные последствия для окружающей среды, особенно там, где подземные воды расположены близко к поверхности. В этих условиях при низких значениях pH миграция кадмия резко возрастает.

Результаты анализа корреляций показали, что глинистые почвы с более высокими значениями pH, ЕКО, содержания ОВ, глины и CaCO_3 удерживают кадмий сильнее и в больших количествах, чем песчаные почвы с более низкими значениями этих параметров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Ч. Джэйлс, Б. Инграм, Дж. Клюни [и др.] ; ред. Г. Парфит, К. Рочестер : пер. с англ. – М. : Мир, 1986. – 488 с.
2. *Бабейова, Н. О.* Экологические последствия загрязнения кадмием грунтов и почвенных вод : обзор / Н. О. Бабейова, О. Л. Главати // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2001. – № 1. – С. 39–48.
3. *Ендовицкий, А. П.* Коэффициенты ассоциации и активность ионов кадмия и свинца в почвенных растворах / А. П. Ендовицкий, В. П. Калинин, В. Б. Ильин, А. А. Иваненко // Почвоведение. – 2009. – № 2. – С. 218–225.
4. *Зеленин, В. И.* К вопросу о химизме сорбционного взаимодействия ионов с гидроксидами металлов / В. И. Зеленин, М. С. Сагалова, С. Б. Сухарев, Э. И. Денисова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8, № 1. – С. 113–116.
5. *Зельдович, Я. Б.* К теории изотермы адсорбции Фрейндлиха // *Зельдович, Я. Б.* Избранные труды. Химическая физика и гидродинамика. – М. : Наука, 1984. – С. 54–65.
6. *Каюгин, А. А.* Распределение кадмия в модельных системах, содержащих каолинит и гуминовые кислоты : автореф. дисс. ... канд. хим. наук. – Тюмень, 2009. – 23 с.
7. *Каюгин, А. А.* Распределение кадмия в модельной системе, содержащей каолинит и гуминовые кислоты / А. А. Каюгин, Н. А. Хридохин, С. А. Паничев // Химия в интересах устойчивого развития. – 2009. – Т. 17, № 4. – С. 429–434.
8. *Крайнов, С. Р.* Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты / С. Р. Крайнов, Б. Н. Рыженко, В. М. Швец. – М. : Наука, 2004. – 677 с.
9. *Круглов, С. В.* Параметры селективной сорбции Со, Сu, Zn и Cd дерново-подзолистой почвой и черноземом / С. В. Круглов, В. С. Анисимов, Г. В. Лаврентьева, Л. Н. Анисимова // Почвоведение. – 2009. – № 4. – С. 419–428.
10. *Пляскина, О. В.* Загрязнение городских почв тяжелыми металлами / О. В. Пляскина, Д. В. Ладонин // Почвоведение. – 2009. – № 7. – С. 877–885.
11. *Сокольский, Д. В.* Введение в теорию гетерогенного катализа / Д. В. Сокольский, В. А. Друзь. – М. : Высш. шк., 1981. – С. 37–43, 46–50.
12. *Тимофеева, Я. О.* Железо-марганцевые конкреции как накопители тяжелых металлов в некоторых почвах Приморья / Я. О. Тимофеева, В. И. Голов // Почвоведение. – 2007. – № 12. – С. 1463–1471.
13. *Abd-Elfattah, A.* Adsorption of lead, copper, zinc, cobalt, and cadmium by soils that differ in cation-exchange material / A. Abd-Elfattah, K. Wada // J. of Soil Sci. – 1981. – Vol. 32, N 2. – P. 271–283.

14. *Ahnstrom, Z. A. S.* Cadmium reactivity in metal-contaminated soils using a coupled stable isotope dilution-sequential extraction procedure / *Z. A. S. Ahnstrom, D. R. Parker* // Environ. Sci. & Technol. – 2001. – Vol. 35, N 1. – P. 121–126.
15. *Ainsworth, C. C.* Cobalt, cadmium, and lead sorption to hydrous iron oxide: Residence time effect / *C. C. Ainsworth, J. L. Pilon, P. L. Gassman, W. G. van der Sluys* // Soil Sci. Society of America J. – 1994. – Vol. 58, N 6. – P. 1615–1623.
16. *Allen, H. E.* Soil Partition coefficients for Cd by column desorption and comparison to batch adsorption measurements / *H. E. Allen, Y-T. Chen, Y. Li, C. P. Huang, P. F. Sanders* // Environ. Sci. & Technol. – 1995. – Vol. 29, N 8. – P. 1887–1891.
17. *Allison, J. D.* MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version 3.0 User's Manual EPA/600/3-091/021, Version 3.11 Databases / *J. D. Allison, D. S. Brown, K. J. Novo-Gradac* ; U.S. EPA. – Athens, GA, 1991.
18. *Alloway, B. J.* The speciation and availability of cadmium and lead in polluted soil / *B. J. Alloway, A. R. Tills, H. Morgan* // Trace Substances & Environ. Health. – 1984. – Vol. 18. – P. 187–201. – no [128].
19. *Alloway, B. J.* The accumulation of cadmium by vegetables grown on soils contaminated from a variety of sources / *B. J. Alloway, A. P. Jackson, H. Morgan* // Sci. of the Total Environ. – 1990. – Vol. 91. – P. 223–236.
20. *Anderson, P. R.* Distribution coefficients of Cd, Co, Ni, and Zn in soils / *P. R. Anderson, T. H. Christensen* // J. of Soil Sci. – 1988. – Vol. 39, N 1. – P. 15–22.
21. *Appleton, A. R.* Effect of reagent mixing rate on adsorption process for amorphous ferric oxide monohydrate / *A. R. Appleton, J. O. Leckie* // Environ. Sci. & Technol. – 1981. – Vol. 15, N 11. – P. 1383–1386.
22. *Backes, C. A.* Kinetics of cadmium and cobalt desorption from iron and manganese oxides / *C. A. Backes, R. G. McLaren, A. W. Rate, R. S. Swift* // Soil Sci. Society of America J. – 1995. – Vol. 59, N 3. – P. 778–785.
23. *Baham, J.* Proton and metal complexation by water soluble ligands extracted from anaerobically digested sewage sludge / *J. Baham, G. Sposito* // J. of Environ. Quality. – 1986. – Vol. 15, N 3. – P. 239–244.
24. *Behel, D., Jr.* Assessment of heavy metal equilibria in sewage sludge-treated soil / *D. Behel, Jr., D. W. Nelson, L. E. Sommers* // J. of Environ. Quality. – 1983. – Vol. 12, N 2. – P. 181–186.
25. *Benjamin, M. M.* Effects of complexation by chloride, sulfate, and thiosulfate on adsorption behavior of cadmium on oxide surfaces / *M. M. Benjamin, J. O. Leckie* // Environ. Sci. & Technol. – 1982. – Vol. 16, N 3. – P. 162–170.
26. *Bergkvist, B.* Fluxes of Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, and Ni in temperate forest ecosystems: a literature review / *B. Bergkvist, L. Folkesson, D. Berggren* // Water, Air, & Soil Pollution. – 1989. – Vol. 47, N 3/4. – P. 217–286.
27. *Berthelsen, B. O.* Mobility of heavy metals in pine forest soils as influenced by experimental acidification / *B. O. Berthelsen, L. Årdal, E. Steinnes, G. Abrahamsen, A. O. Stuanes* // Water, Air, & Soil Pollution. – 1994. – Vol. 73, N 1. – P. 29–48.
28. *Boekhold, A. E.* Spatial patterns of cadmium contents related to soil heterogeneity / *A. E. Boekhold, S. E. A. T. M. van der Zee, F. A. M. de Haan* // Water, Air, & Soil Pollution. – 1991. – Vol. 57/58, N 1. – P. 479–488.
29. *Boekhold, A. E.* Significance of soil heterogeneity for spatial behavior of cadmium in field soils / *A. E. Boekhold, S. E. A. T. M. van der Zee* // Soil Sci. Society of America J. – 1992. – Vol. 56, N 3. – P. 747–754.

30. *Boekhold, A. E.* Influence of electrolyte composition and pH on cadmium sorption by an acid sandy soil / *A. E. Boekhold, E. J. M. Temminghoff, S. E. A. T. M. van der Zee* // *J. of Soil Sci.* – 1993. – Vol. 44, N 1. – P. 85–96.
31. *Bosma, W. J. P.* Linear equilibrium adsorbing solute transport in physically and chemically heterogeneous porous formations. 2. Numerical results / *W. J. P. Bosma, A. Bellin, S. E. A. T. M. van der Zee, A. Rinaldo* // *Water Resources Research.* – 1993. – Vol. 29, N 12. – P. 4031–4043.
32. *Bourg, A. C. M.* Metals in aquatic and terrestrial systems: Sorption, speciation, and mobilization // *Chemistry and Biology of Solid Waste: Dredged Material and Mine Tailings* / *W. Salomons, U. Förstner (eds)*. – Berlin : Springer Verlag, 1988. – P. 3–32.
33. *Broos, K.* Cadmium and zinc availability and toxicity to symbiotic nitrogen fixation in soils contaminated by various sources / *K. Broos, F. DeGryse, E. Smolders* // *Proceedings of the 6th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements.* – Guelph, Ontario, Canada, 2001. – P. 382.
34. *Brown, K. W.* The movement of metals applied to soils in sewage effluent / *K. W. Brown, J. C. Thomas, J. F. Slowey* // *Water, Air, & Soil Pollution.* – 1983. – Vol. 19, N 1. – P. 43–54.
35. *Bruemmer, G.* Reaction kinetics of the adsorption and desorption of Ni, Zn, and Cd by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals / *G. Bruemmer, J. Gerth, K. G. Tiller* // *J. of Soil Sci.* – 1988. – Vol. 39, N 1. – P. 37–52.
36. *Burba, P.* Labile/inert metal species in aquatic humic substances: an ion-exchange study // *Fresenius' J. of Analytical Chemistry.* – 1994. – Vol. 348, N 4. – P. 301–311.
37. *Bürgisser, C.* Transport and adsorption of cadmium in columns / *C. Bürgisser, A. Scheidegger, M. Borkovec, H. Sticher* // *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft.* – 1991. – Bd 66. – S. 283–286.
38. *Cavallaro, N.* Copper and cadmium adsorption characteristics of selected acid and calcareous soils / *N. Cavallaro, M. B. McBride* // *Soil Sci. Society of America J.* – 1978. – Vol. 42, N 4. – P. 550–556.
39. *Černík, M.* Modeling of heavy metal transport in a contaminated soil / *M. Černík, P. Federer, M. Borkovec, H. Sticher* // *J. of Environ. Quality.* – 1994. – Vol. 23, N 6. – P. 1239–1248.
40. *Chang, A. C.* Accumulation of heavy metals in sewage sludge-treated soils / *A. C. Chang, J. E. Warneke, A. L. Page, L. J. Lund* // *J. of Environ. Quality.* – 1984. – Vol. 13, N 1. – P. 87–91.
41. *Christensen, J. B.* Effect of dissolved organic carbon on the mobility of cadmium, nickel and zinc in leachate polluted groundwater / *J. B. Christensen, D. L. Jensen, T. H. Christensen* // *Water Research.* – 1996. – Vol. 30, N 12. – P. 3037–3049.
42. *Christensen, T. H.* Cadmium soil sorption at low concentrations. I. Effect of time, cadmium load, pH, and calcium // *Water, Air, & Soil Pollution.* – 1984. – Vol. 21, N 1/4. – P. 105–114.
43. *Christensen, T. H.* Cadmium soil sorption at low concentrations. III. Prediction and observation of mobility // *Water, Air, & Soil Pollution.* – 1985. – Vol. 26, N 3. – P. 255–264.
44. *Christensen, T. H.* Cadmium soil sorption at low concentrations. IV. Effect of waste leachates on distribution coefficients // *Water, Air, & Soil Pollution.* – 1985. – Vol. 26, N 3. – P. 265–274.
45. *Christensen, T. H.* Cadmium soil sorption at low concentrations. V. Evidence of competition by other heavy metals // *Water, Air, & Soil Pollution.* – 1987. – Vol. 34, N 3. – P. 293–303.

46. *Christensen, T. H.* Cadmium soil sorption at low concentrations. VI. A model for zinc competition // *Water, Air, & Soil Pollution*. – 1987. – Vol. 34, N 3. – P. 305–314.
47. *Christensen, T. H.* Cadmium soil sorption at low concentrations. VIII. Correlation with soil parameters // *Water, Air, & Soil Pollution*. – 1989. – Vol. 44, N 1/2. – P. 71–82.
48. *Cline, G. R.* Cadmium sorption and mobility in sludge-amended soil / *G. R. Cline, G. A. O'Connor* // *Soil Sci.* – 1984. – Vol. 138, N 3. – P. 248–254.
49. *Comans, R. N. J.* Sorption of trace metals on calcite: applicability of the surface precipitation model / *R. N. J. Comans, J. J. Middelburg* // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1987. – Vol. 51, N 9. – P. 2587–2591.
50. *Cowan, C. E.* Cadmium adsorption on iron oxides in the presence of alkaline earth elements / *C. E. Cowan, J. M. Zachara, C. T. Resch* // *Environ. Sci. & Technol.* – 1991. – Vol. 25, N 3. – P. 437–446.
51. *Davies, B. E.* Environmental pollution by wind blown lead mine waste: A case study in Wales, U.K. / *B. E. Davies, H. M. White* // *Sci. of the Total Environ.* – 1981. – Vol. 20, N 1. – P. 57–74.
52. *Davis, J. A.* Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions / *J. A. Davis, J. O. Leckie* // *J. of Colloid & Interface Sci.* – 1978. – Vol. 67, N 1. – P. 90–107.
53. *De Groot, A. C.* Heavy Metals in Dutch Field Soils: an Experimental and Theoretical Study on Equilibrium Partitioning: Report N 607220 001 / *A. C. De Groot, W. J. G. M. Peijnenburg, M. A. G. T. van den Hoop, R. Ritsema, R. P. M. van Veen* ; National Institute of Public Health and the Environment (RIVM). – Bilthoven, The Netherlands, 1998.
54. Definitions // *Understanding Variation in Partition Coefficient, K_d . Values. Vol. I.* – EPA 402-R-99-004B, 1999. – App. B. – 5 p. – URL: <http://www.epa.gov/radiation/cleanup/partition.htm#vol1>
55. *Degryse, F.* Mobilization of Cd upon acidification of agricultural soils: column study and field modeling / *F. Degryse, V. Vlassak, E. Smolders, R. Merckx* // *European J. of Soil Sci.* – 2007. – Vol. 58, N 1. – P. 152–165.
56. *Del Debbio, J. A.* Sorption of strontium, selenium, cadmium, and mercury in soil // *Radiochimica Acta*. – 1991. – Vol. 52/53, Part 1. – P. 181–186.
57. *Eriksson, J. E.* The effects of clay, organic matter and time on adsorption and plant uptake of cadmium added to the soil // *Water, Air, & Soil Pollution*. – 1988. – Vol. 40, N 3/4. – P. 359–373.
58. *Escrig, I.* Effect of calcium on the soil adsorption of cadmium and zinc in some spanish sandy soils / *I. Escrig, I. Morell* // *Water, Air, & Soil Pollution*. – 1998. – Vol. 105, N 3. – P. 507–520.
59. *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.
60. *Filius, A.* Cadmium sorption and desorption in limed topsoils as influenced by pH: Isotherms and simulated leaching / *A. Filius, T. Streck, J. Richter* // *J. of Environ. Quality*. – 1998. – Vol. 27, N 1. – P. 12–18.
61. *Fletcher, P.* The chemical modeling of clay/electrolyte interactions for montmorillonite / *P. Fletcher, G. Sposito* // *Clay Minerals*. – 1989. – Vol. 24, N 2. – P. 375–391.
62. *Flyhammar, P.* Estimation of heavy metal transformations in municipal solid waste // *Sci. of the Total Environ.* – 1997. – Vol. 198, N 2. – P. 123–133.

63. Fuller, C. C. Processes and kinetics of Cd²⁺ sorption by a calcareous aquifer sand / C. C. Fuller, J. A. Davis // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1987. – Vol. 51, N 6. – P. 1491–1502.
64. 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. Society of America J.* – 1976. – Vol. 40, N 5. – P. 658–663.
65. 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, & Soil Pollution*. – 1978. – Vol. 9, N 3. – P. 289–299.
66. García-Miragaya, J. Specific sorption of trace amounts of cadmium by soils // *Communications in Soil Sci. & Plant Analysis*. – 1980. – Vol. 11, N 12. – P. 1157–1166.
67. Gerritse, R. G. The relationship between adsorption of trace metals, organic matter and pH in temperate soils / R. G. Gerritse, W. van Driel // *J. of Environ. Quality*. – 1984. – Vol. 13, N 2. – P. 197–204.
68. Gerth, J. Adsorption und Festlegung von Nickel, Zink und Cadmium durch Goethit (α -FeOOH) / J. Gerth, G. Brümmer // *Fresenius' J. of Analytical Chemistry*. – 1983. – Vol. 316, N 6. – P. 616–620.
69. Gerth, J. Retention of Ni, Zn, and Cd by Si-associated goethite / J. Gerth, G. W. Brümmer, K. W. Tiller // *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*. – 1993. – Bd 156, N 2. – S. 123–129.
70. Goody, D. C. Field-based partition coefficients for trace elements in soil solutions / D. C. Goody, P. Shand, D. G. Kinniburgh, W. H. van Riemsdijk // *European J. of Soil Sci.* – 1995. – Vol. 46, N 2. – P. 265–285.
71. Gray, C. W. Solubility, sorption and desorption of native and added cadmium in relation to properties of soils in New Zealand / C. W. Gray, R. G. McLaren, A. H. C. Roberts, L. M. Condon // *European J. of Soil Sci.* – 1999. – Vol. 50, N 1. – P. 127–137.
72. Gray, C. W. An assessment of cadmium availability in cadmium-contaminated soils using isotope exchange kinetics / C. W. Gray, R. G. McLaren, D. Günther, S. Sinaj // *Soil Sci. Society of America J.* – 2004. – Vol. 63, N 4. – P. 1210–1217.
73. Haas, C. N. Adsorption of cadmium to kaolinite in the presence of organic material / C. N. Haas, N. D. Horowitz // *Water, Air, & Soil Pollution*. – 1986. – Vol. 27, N 1/2. – P. 131–140.
74. Harter, R. D. Role of metal–organic complexation in metal sorption by soils / R. D. Harter, R. Naidu // *Advances in Agronomy*. – 1995. – Vol. 55. – P. 219–263.
75. Harter, R. D. An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils / R. D. Harter, R. Naidu // *Soil Sci. Society of America J.* – 2001. – Vol. 65, N 3. – P. 597–612.
76. Haworth, D. T. Conditional stability constant determination of metal aquatic fulvic acid complexes / D. T. Haworth, M. R. Pitluck, B. D. Pollard // *J. of Liquid Chromatography & Related Technologies*. – 1987. – Vol. 10, N 13. – P. 2877–2889.
77. Hayes, K. F. Modeling ionic strength effects on cation adsorption at hydrous oxide / solution interfaces / K. F. Hayes, J. O. Leckie // *J. of Colloid & Interface Sci.* – 1987. – Vol. 115, N 2. – P. 564–572.
78. He, Z. L. Adsorption-desorption characteristics of cadmium in variable charge soils / Z. L. He, H. P. Xu, Y. M. Zhu, X. E. Yang, G. C. Chen // *J. of Environ. Sci. & Health, Part A*. – 2005. – Vol. 40, N 4. – P. 805–822.
79. Hettiarachchi, G. M. Sorption and desorption of cadmium by different fractions of biosolids-amended soils / G. M. Hettiarachchi, J. A. Ryan, R. L. Chaney, C. M. la Fleur // *J. of Environ. Quality*. – 2003. – Vol. 32, N 5. – P. 1684–1693.

80. *Hickey, M. G.* Chemical partitioning of cadmium, copper, nickel, and zinc in soils and sediments containing high levels of heavy metals / *M. G. Hickey, J. A. Kittrick* // *J. of Environ. Quality.* – 1984. – Vol. 13, N 3. – P. 372–376.
81. *Hiller, D. A.* Gehalte an Haupt- und Nebenelementen in Konkretionen aus Oberböden von Marschen – Untersuchungen mit einer Mikrosonde / *D. A. Hiller, G. W. Brümmer, D. Ackermann* // *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde.* – 1988. – Bd 151, N 1. – S. 47–54.
82. *Hinz, C.* Description of sorption data with isotherm equations // *Geoderma.* – 2001. – Vol. 99, N 3–4. – P. 225–243.
83. *Hirata, S.* Stability constants for the complexes of transition-metal ions with fulvic and humic acids in sediments measured by gel filtration // *Talanta.* – 1981. – Vol. 28, N 11. – P. 809–815.
84. *Hooda, P. S.* Sorption of Cd and Pb by selected temperate and semi-arid soils: effects of sludge application and ageing of sludged soils / *P. S. Hooda, B. J. Alloway* // *Water, Air, & Soil Pollution.* – 1994. – Vol. 74, N 3/4. – P. 235–250.
85. *Hooda, P. S.* Cadmium and lead sorption behavior of selected English and Indian soils // *Geoderma.* – 1998. – Vol. 84, N 1/3. – P. 121–134.
86. *Hornburg, V.* Verhalten von Schwermetallen in Böden: I. Untersuchungen zur Schwermetallmobilität / *V. Hornburg, G. W. Brümmer* // *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde.* – 1993. – Bd 156, N 6. – S. 467–477.
87. *Inskip, W. P.* Adsorption of Cd(II) and Cu(II) by Na-montmorillonite at low surface coverage / *W. P. Inskip, J. Baham* // *Soil Sci. Society of America J.* – 1983. – Vol. 47, N 4. – P. 660–665.
88. *Janssen, R. P. T.* Equilibrium partitioning of heavy metals in Dutch field soils. I. Relationship between metal partition coefficients and soil characteristics / *R. P. T. Janssen, W. J. G. M. Peijnenburg, L. Posthuma, M. A. G. T. van den Hoop* // *Environ. Toxicology & Chemistry.* – 1997. – Vol. 16, N 12. – P. 2470–2478.
89. *Janssen, R. P. T.* Equilibrium partitioning of heavy metals in Dutch field of soils. II. Prediction of metal accumulation in earthworms / *R. P. T. Janssen, L. Posthuma, R. Baerselman, H. A. den Hollander, R. P. M. van Veen, W. J. G. M. Peijnenburg* // *Environ. Toxicology & Chemistry.* – 1997. – Vol. 16, N 12. – P. 2479–2488.
90. *Jarvis, S. C.* The contents and sorption of cadmium in some agricultural soils of England and Wales / *S. C. Jarvis, L. H. P. Jones* // *J. of Soil Sci.* – 1980. – Vol. 31, N 3. – P. 469–479.
91. *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 Research.* – 1988. – Vol. 22, N 11. – P. 1381–1388.
92. *John, M. K.* Cadmium adsorption maxima as measured by the Langmuir isotherm // *Canadian J. of Soil Sci.* – 1972. – Vol. 52. – P. 343–350.
93. *Johnson, B. B.* Effect of pH, temperature, and concentration on the adsorption of cadmium on goethite // *Environ. Sci. & Technol.* – 1990. – Vol. 24, N 1. – P. 112–118.
94. *King, L. D.* Retention of metals by several soils of the southeastern United States // *J. of Environ. Quality.* – 1988. – Vol. 17, N 2. – P. 239–246.
95. *Kinniburgh, D. G.* Adsorption of alkaline earth, transition, and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminum / *D. G. Kinniburgh, M. L. Jackson, J. K. Syers* // *Soil Sci. Society of America J.* – 1976. – Vol. 40, N 5. – P. 796–799.
96. *Kjøller, C.* Groundwater acidification and the mobilization of trace metals in a sandy aquifer / *C. Kjøller, D. Postma, F. Larsen* // *Environ. Sci. & Technol.* – 2004. – Vol. 38, N 10. – P. 2829–2835.

97. *Knight, B. P.* Determination of chemical availability of cadmium and zinc in soils using inert soil moisture samplers / *B. P. Knight, A. M. Chaudri, S. P. McGrath, K. E. Ciller* // *Environ. Pollution.* – 1998. – Vol. 99, N 3. – P. 293–298.
98. *Kookana, R. S.* Desorption of cadmium is determined by its adsorption affinity to soils / *R. S. Kookana, R. Naidu, K. G. Tiller* // *Proceedings of Fourth International Conference in the Biogeochemistry of Trace Metals.* – San Francisco, 1997. – P. 399–400. – no [71].
99. *Kookana, R. S.* Effect of soil solution composition on transport of Cd in variable charge soils / *R. S. Kookana, R. Naidu* // *Geoderma.* – 1998. – Vol. 84, N 1/3. – P. 235–248.
100. *Korte, N. E.* Trace element movement in soils: influence of soil physical and chemical properties / *N. E. Korte, J. Skopp, W. H. Fuller, E. E. Niebla, B. A. Aleshii* // *Soil Sci.* – 1976. – Vol. 122, N 6. – P. 350–359.
101. *Kuo, S.* Sorption of copper, zinc, and cadmium by some acid soils / *S. Kuo, A. S. Baker* // *Soil Sci. Society of America J.* – 1980. – Vol. 44, N 5. – P. 969–974.
102. *Lagerwerff, J. V.* Exchange adsorption of trace quantities of cadmium in soils treated with chlorides of aluminum, calcium and sodium / *J. V. Lagerwerff, D. L. Brower* // *Soil Sci. Society of America Proceedings.* – 1972. – Vol. 36, N 5. – P. 734–737.
103. *Lamm, C. G.* Det Danske jordarkiv (The Danish soil library, in Danish) // *Tidsskrift for Planteavl.* – 1971. – Vol. 75, N 5. – P. 703–720.
104. *Lee, S.-Z.* Predicting soil–water partition coefficients for cadmium / *S.-Z. Lee, H. E. Allen, C. P. Huang, D. L. Sparks, P. F. Sanders, W. J. G. M. Peijnenburg* // *Environ. Sci. & Technol.* – 1996. – Vol. 30, N 12. – P. 3418–3424.
105. *Lee, S.-Z.* The effect of hydration on adsorption and desorption of heavy metals in soils / *S.-Z. Lee, L. Chang, C.-M. Chen, H.-H. Yang, P.-Y. Hu* // *J. of Environ. Sci. & Health : Pt. A.* – 2001. – Vol. 36, N 1. – P. 63–74.
106. *Levi-Minzi, R.* Cadmium adsorption by soils / *R. Levi-Minzi, G. F. Soldatini, R. Riffaldi* // *J. of Soil Sci.* – 1976. – Vol. 27, N 1. – P. 10–15.
107. *Li, Z.* Adsorption of cadmium on biosolids-amended soils / *Z. Li, J. A. Ryan, J.-L. Chen, S. R. Al-Abed* // *J. of Environ. Quality.* – 2001. – Vol. 30, N 3. – P. 903–911.
108. *Lim, C. H.* Kaolins; sources of differences in cation exchange capacities and cesium retention / *C. H. Lim, M. L. Jackson, R. D. Koons, P. A. Helmke* // *Clays & Clay Minerals.* – 1980. – Vol. 28, N 3. – P. 223–229.
109. *Lindsay, W. L.* *Chemical Equilibria in Soils.* – N. Y. : John Wiley & Sons, 1979. – 449 p.
110. *Lion, L. W.* Trace-metal adsorption characteristics of estuarine particulate matter: Evaluation of contributions of iron/manganese oxide and organic surface coatings / *L. W. Lion, R. S. Altmann, J. O. Leckie* // *Environ. Sci. & Technol.* – 1982. – Vol. 16, N 10 – P. 660–666.
111. *Luoma, S. N.* A statistical assessment of the form of trace metals in oxidized estuarine sediments employing chemical extractants / *S. N. Luoma, G. W. Bryan* // *Sci. of the Total Environ.* – 1981. – Vol. 17, N 2. – P. 165–196.
112. *Mattigod, S. V.* Effect of ionic strength and ion pair formation on the adsorption of nickel by kaolinite / *S. V. Mattigod, A. S. Gibali, A. L. Page* // *Clays & Clay Minerals.* – 1979. – Vol. 27, N 6. – P. 411–416.
113. *McBride, M. B.* Origin and position and exchange sites in kaolinite; an ESR study // *Clays & Clay Minerals.* – 1976. – Vol. 24, N 2. – P. 88–92.

114. *McBride, M. B.* Copper(II) interactions with kaolinite; factors controlling adsorption // *Clays & Clay Minerals*. – 1978. – Vol. 26, N 2. – P. 101–106.
115. *McBride, M. B.* Cadmium adsorption by soils and uptake by plants as affected by soil chemical properties / *M. B. McBride, L. D. Tyler, D. A. Hovde* // *Soil Sci. Society of America J.* – 1981. – Vol. 45, N 4. – P. 739–744.
116. *McBride, M. B.* Reactions controlling heavy metal solubility in soils // *Advances in Soil Science* / *B. A. Stewart (ed.)*. – N. Y. etc : Springer, 1989. – Vol. 10. – P. 1–56.
117. *McBride, M.* Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils / *M. McBride, S. Sauvé, W. Hendershot* // *European J. of Soil Sci.* – 1997. – Vol. 48, N 2. – P. 337–346.
118. *McBride, M. B.* Soluble trace metals in alkaline stabilized sludge products // *J. of Environ. Quality*. – 1998. – Vol. 27, N 3. – P. 578–584.
119. *McBride, M. B.* Molybdenum, sulfur and other trace elements in farm soils and forages after sewage sludge application / *M. B. McBride, J. Cherney* // *Communications in Soil Sci. & Plant Analysis*. – 2004. – Vol. 35, N 3/4. – P. 517–535.
120. *McBride, M. B.* Cadmium sorption in soils 25 years after amendment with sewage sludge / *M. B. McBride, K. A. Barrett, B. Kim, B. Hale* // *Soil Sci.* – 2006. – Vol. 171, N 4. – P. 21–28.
121. *McLaren, R. G.* Studies on soil copper. II. The specific adsorption of copper by soils / *R. G. McLaren, D. V. Crawford* // *J. of Soil Sci.* – 1973. – Vol. 24, N 4. – P. 443–452.
122. *Merrington, G.* The flux of Cd, Cu, Pb and Zn in mining polluted soils / *G. Merrington, B. J. Alloway* // *Water, Air, & Soil Pollution*. – 1994. – Vol. 73, N 1. – P. 333–344.
123. *Merrington, G.* The influence of sewage sludge properties on sludge-borne metal availability / *G. Merrington, I. Oliver, R. J. Smernik, M. J. McLaughlin* // *Advances in Environ. Research*. – 2003. – Vol. 8, N 1. – P. 21–36.
124. *Milberg, R. P.* Exchange adsorption of trace quantities of cadmium in soils treated with calcium and sodium: a reappraisal / *R. P. Milberg, D. L. Brower, J. V. Lagerwerff* // *Soil Sci. Society of America J.* – 1978. – Vol. 42, N 6. – P. 892–894.
125. *Naidu, R.* Effect of liming and added phosphate on charge characteristics of acid soils / *R. Naidu, J. K. Syers, R. W. Tillman, J. H. Kirkman* // *J. of Soil Sci.* – 1990. – Vol. 41, N 1. – P. 157–164.
126. *Naidu, R.* Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils / *R. Naidu, N. S. Bolan, R. S. Kookana, K. G. Tiller* // *European J. of Soil Sci.* – 1994. – Vol. 45, N 4. – P. 419–429.
127. *Naidu, R.* Effect of inorganic ligands on adsorption of cadmium by soils / *R. Naidu, N. J. deLacy, N. S. Bolan, R. S. Kookana, K. G. Tiller* // *Proceedings of the 15th International Soil Science Society Congress, Acapulco, Mexico, July 10–16, 1994* / ISSS. – Wageningen, Neth., 1994. – P. 190–191. – no [128].
128. *Naidu, R.* Cadmium sorption and transport in variable charge soils : a review / *R. Naidu, R. S. Kookana, M. E. Sumner, R. D. Harter, K. G. Tiller* // *J. of Environ. Quality*. – 1997. – Vol. 26, N 3. – P. 602–617.
129. *Navrot, J.* Adsorption of cadmium and its exchange characteristics in some Israeli soils / *J. Navrot, A. Singer, A. Banin* // *J. of Soil Sci.* – 1978. – Vol. 29, N 4. – P. 505–511.
130. *Neal, R. H.* Effects of soluble organic matter and sewage sludge amendments on cadmium sorption by soils at low cadmium concentrations / *R. H. Neal, G. Sposito* // *Soil Sci.* – 1986. – Vol. 142, N 3. – P. 164–172.

131. *Nolan, A. L.* Chemical speciation of Zn, Cd, Cu and Pb in pore waters of agricultural and contaminated soils using Donnan dialysis / *A. L. Nolan, M. J. McLaughlin, S. D. Mason* // *Environ. Sci. & Technol.* – 2003. – Vol. 37, N 1. – P. 90–98.
132. *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. Society of America J.* – 1984. – Vol. 48, N 6. – P. 1244–1247.
133. 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, 1999. – P. C.1–C.16. – URL: http://www.epa.gov/radiation/docs/kdreport/vol2/402-r-99-004b_appc.pdf
134. *Petruzzelli, G.* Ionic strength effect on heavy metal adsorption by soil / *G. Petruzzelli, G. Guidi, L. Lubrano* // *Communications in Soil Sci. Plant Analysis.* – 1985. – Vol. 16, N 9. – P. 971–986.
135. *Pitluck, M. R.* Conditional stability constant determination of metal–fulvic acid complexes / *M. R. Pitluck, B. D. Pollard, D. T. Haworth* // *J. of Liquid Chromatography & Related Technol.* – 1987. – Vol. 10, N 10. – P. 2081–2103.
136. *Puls, R. W.* Sorption of cadmium, nickel, and zinc by kaolinite and montmorillonite suspensions / *R. W. Puls, H. L. Bohn* // *Soil Sci. Society of America J.* – 1988. – Vol. 52, N 5. – P. 1289–1292.
137. *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, & Soil Pollution.* – 1991. – Vol. 57/58, N 1. – P. 423–430.
138. *Rainville, D. P.* Complexing capacity of soil fulvic acid for Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , and Zn^{2+} measured by dialysis titration: a model based on soil fulvic acid aggregation / *D. P. Rainville, J. H. Weber* // *Canadian J. of Chemistry.* – 1982. – Vol. 60, N 1. – P. 1–5.
139. *Rattan, R. K.* Investigations on cadmium adsorption on soils differing in physical and chemical characteristics / *R. K. Rattan, D. Sehgal* // *J. of the Indian Society of Soil Sci.* – 1989. – Vol. 37, N 2. – P. 284–289.
140. *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. – P. 365–377.
141. *Ritcey, G. M.* Tailings Management. Problems and Solutions in the Mining Industry. – Amsterdam : Elsevier, 1989. – P. 56–58. – no [123].
142. *Römkens, P. F.* Acidification and metal mobilization: effects of land use changes on Cd mobility / *P. F. Römkens, W. de Vries* // *Acid Rain Research: Do We Have Enough Answers?* / *G. J. Hey, J. W. Erisman* (eds). – Amsterdam : Elsevier Science, 1995. – P. 367–380. – no [55].
143. *Sadiq, M.* The adsorption characteristics of soils and removal of cadmium and nickel from wastewaters / *M. Sadiq, T. H. Zaidi* // *Water, Air, & Soil Pollution.* – 1981. – Vol. 16, N 3. – P. 293–299.
144. *Sakurai, K.* Cadmium adsorption on the hydroxyaluminium-montmorillonite complex as influenced by oxalate / *K. Sakurai, P. M. Huang* // *Environmental Impact of Soil Component Interactions. Vol. II. Metals, Other Organics, and Microbial Activities* / *P. M. Huang [et al.]* (ed.). – Boca Raton, FL : Lewis Publishers, 1995. – P. 39–46. – no [75].

145. *Sauvé, S.* Solid–solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter / *S. Sauvé, W. Hendershot, H. E. Allen* // *Environ. Sci. & Technol.* – 2000. – Vol. 34, N 7. – P. 1125–1131.
146. *Scheffer, F.* Lehrbuch der Bodenkunde / *F. Scheffer, P. Schachtschabel.* – Stuttgart : Enke Verlag, 1989. – 491 p.
147. *Schindler, P. W.* Adsorption of copper, cadmium and lead from aqueous solution to the kaolinite/water interface / *P. W. Schindler, P. Liechi, J. C. Westall* // *Netherlands J. of Agricultural Sci.* – 1987. – Vol. 35, N 3. – P. 219–230.
148. *Scokart, P. O.* Mobility of heavy metals in polluted soils near zinc smelters / *P. O. Scokart, K. Meeus-Verdinne, R. de Borger* // *Water, Air, & Soil Pollution.* – 1983. – Vol. 20, N 4. – P. 451–463.
149. *Selim, H. M.* Modeling the transport and retention of cadmium in soils: multireaction and multicomponent approaches / *H. M. Selim, B. Buchter, C. Hinz, L. Ma* // *Soil Sci. Society of America J.* – 1992. – Vol. 56, N 4. – P. 1004–1015.
150. *Seuntjens, P.* Field-scale cadmium transport in a heterogeneous layered soil // *Water, Air, & Soil Pollution.* – 2002. – Vol. 140, N 1–4. – P. 401–423.
151. *Singh, S. S.* Sorption and release of cadmium in some Canadian soils // *Canadian J. of Soil Sci.* – 1979. – Vol. 59, N 2. – P. 119–130.
152. *Sposito, G.* Derivation of the Freundlich equation for ion exchange reactions in soils // *Soil Sci. Society of America J.* – 1980. – Vol. 44, N 3. – P. 652–654.
153. *Sposito, G.* *The Chemistry of Soils.* – Oxford, GB : Oxford University Press, 1989. – 304 p.
154. *Streck, Th.* Heavy metal displacement in a sandy soil at the field scale: I. Measurements and parameterization of sorption / *Th. Streck, J. Richter* // *J. of Environ. Quality.* – 1997. – Vol. 26, N 1. – P. 49–56.
155. *Streck, Th.* Heavy metal displacement in a sandy soil at the field scale: II. Modeling / *Th. Streck, J. Richter* // *J. of Environ. Quality.* – 1997. – Vol. 26, N 1. – P. 56–62.
156. *Sverdrup, H.* Modeling recent and historic soil data from the Rothamsted Experimental Station, UK using SAFE / *H. Sverdrup, P. Warfvinge, L. Blake, K. Goulding* // *Agriculture, Ecosystems & Environ.* – 1995. – Vol. 53, N 2. – P. 161–177.
157. *Talibudeen, O.* Apparent charge heterogeneity in kaolins in relation to their 2:1 phyllosilicate content / *O. Talibudeen, K. W. T. Goulding* // *Clays & Clay Minerals.* – 1983. – Vol. 31, N 2. – P. 137–142.
158. *Tessier, A.* Trace metals in oxic lake sediments: Possible adsorption onto iron oxyhydroxides / *A. Tessier, F. Rapin, R. Carignan* // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 1985. – Vol. 49, N 1. – P. 183–194.
159. *Tichy, R.* Increased cadmium availability to crops on a sewage sludge amended soil / *R. Tichy, V. Nydl, S. Kuzel, L. Kolar* // *Water, Air, & Soil Pollution.* – 1997. – Vol. 94, N 3/4. – P. 361–372.
160. *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.
161. *Tyler, L. D.* Mobility and extractability of cadmium, copper, nickel, and zinc in organic and mineral soil columns / *L. D. Tyler, M. B. McBride* // *Soil Sci.* – 1982. – Vol. 134, N 3. – P. 198–205.
162. *Van den Hoop, M. A. G. T.* Metal speciation in Dutch soils: Field-based partition coefficients for heavy metals at background levels // Report 719101013 / National Institute for Public Health and the Environment. – Bilthoven, the Netherlands, 1995. – no [88].

163. *Van der Sloot, H. A.* Similarities in the leaching behaviour of trace contaminants from waste, stabilized waste, construction materials, and soils / *H. A. Van der Sloot, R. N. J. Comans, O. Hjelmar* // *Sci. of the Total Environ.* – 1996. – Vol. 178, N 2. – P. 111–126.
164. *Van der Zee, S. E. A. T. M.* Transport of reactive solute in spatially variable soil systems / *S. E. A. T. M. Van der Zee, W. H. van Riemsdijk* // *Water Resources Research.* – 1987. – Vol. 23, N 11. – P. 2059–2069.
165. *Van Riemsdijk, W. H.* Metal ion adsorption on heterogeneous surfaces: adsorption models / *W. H. Van Riemsdijk, J. C. M. de Wit, L. K. Koopal, G. H. Bolt* // *J. of Colloid & Interface Sci.* – 1987. – Vol. 116, N 2. – P. 511–522.
166. *Voegelin, A.* Modelling sorption and mobility of cadmium and zinc in soils with scaled exchange coefficients / *A. Voegelin, R. Kretschmar* // *European J. of Soil Sci.* – 2003. – Vol. 54, N 2. – P. 387–400.
167. *Wilkens, B. J.* Accumulation of cadmium and zinc from diffuse immission on acid sandy soils, as a function of soil composition / *B. J. Wilkens, J. P. G. Loch* // *Water, Air, & Soil Pollution.* – 1997. – Vol. 96, N 1/4. – P. 1–16.
168. *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.
169. *Williamson, N. A.* Mine Waste Reclamation. The Establishment of Vegetation on Mine Wastes / *N. A. Williamson, M. S. Johnson, A. D. Bradshaw.* – London : Mining J. Books, 1982. – P. 12–16. – no [122].
170. *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.
171. *Zachara, J. M.* Cadmium sorption to soil separates containing layer silicates and iron and aluminium oxides / *J. M. Zachara, S. C. Smith, C. T. Resh, C. E. Cowan* // *Soil Sci. Society of America J.* – 1992. – Vol. 56, N 4. – P. 1074–1084.
172. *Zhu, B.* Differential adsorption of trace metals by soils as influenced by exchangeable cations and ionic strength / *B. Zhu, A. K. Alva* // *Soil Sci.* – 1993. – Vol. 155, N 1. – P. 61–66.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

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

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ТЕРМИНЫ, ОБОЗНАЧЕНИЯ, ИЗОТЕРМЫ	6
1.1. Обозначения	6
1.2. Классификация изотерм адсорбции по Джайлсу	8
1.3. Уравнения изотерм адсорбции	8
2. ОСНОВНЫЕ СОРБЕНТЫ, МЕХАНИЗМЫ И МОДЕЛИ СОРБЦИИ КАДМИЯ	11
2.1. Оксиды железа, марганца, алюминия	11
2.2. Глинистые минералы	13
2.3. Специфическая адсорбция	15
2.4. Общая сорбция	16
2.5. Подбор уравнения изотермы адсорбции	18
3. ВЛИЯНИЕ НА СОРБЦИЮ КАДМИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРОВОГО РАСТВОРА	20
3.1. pH	20
3.2. Ионная сила раствора и природа макрокатиона	26
3.3. Высокие концентрации кальция	29
3.4. Конкуренция с другими металлами	34
4. РОЛЬ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В АДСОРБЦИИ И МИГРАЦИИ КАДМИЯ	36
4.1. Неорганические лиганды	36
4.2. Органические лиганды	38
5. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СОРБЦИЮ КАДМИЯ	46
5.1. Свойства твердой и жидкой фаз	46
5.2. Корреляционный и регрессионный анализ влияния параметров поглотителя и раствора	49
6. ДЕСОРБЦИЯ КАДМИЯ	59
6.1. Необратимость десорбции	59
6.2. Расчет K_d на основе экспериментов по десорбции	64
6.3. Корреляционный и регрессионный анализ сорбции / десорбции Cd	66
7. АНТРОПОГЕННЫЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ И ПОВЕДЕНИЕ КАДМИЯ В ПОЧВАХ И ПОРОДАХ	70

7.1. Обработка почв осадком сточных вод и сорбция кадмия.....	70
7.2. Деponирование твердых бытовых отходов и загрязнение подземных вод.....	77
7.3. Изменение условий известкования почв и миграция кадмия.....	80
7.4. Выщелачивание кадмия из загрязненных почв и отходов различных материалов.....	83
7.4.1. Потенциал выщелачивания.....	83
7.4.2. Геохимическое моделирование выщелачивания кадмия.....	87
7.5. Атмосферные выпадения вблизи предприятий горной промышленности и миграция кадмия.....	89
7.5.1. Относительное удерживание Cd в профиле почвы.....	89
7.5.2. Моделирование миграции кадмия в профилях почвы.....	93
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	95
ЛИТЕРАТУРА.....	97
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ.....	108

Путилина Вера Сергеевна
Галицкая Ирина Васильевна
Юганова Татьяна Игоревна

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

Кадмий

Аналитический обзор

Компьютерная верстка выполнена Т. А. Калужной

Лицензия ИД № 04108 от 27.02.01

Подписано в печать 14.06.2012. Формат 60×84/16.
Бумага писчая. Гарнитура Times. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 7,44. Уч.-изд. л. 6,2. Тираж 140 экз.
Заказ № 184.

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