УДК 631.414.3:504.05:911.502

DOI 10.21685/2500-0578-2020-1-5

АДСОРБЦИЯ Zn, Cd, Pb, Cu В ПОЧВАХ, ПОДВЕРЖЕННЫХ ТЕХНОГЕННОЙ АКТИВНОСТИ, НА ПРИМЕРЕ КРАСНОУРАЛЬСКОГО ПРОМУЗЛА

М. В. Шабанов, М. С. Маричев

Санкт-Петербургский государственный аграрный университет,
196601, Россия, г. Санкт-Петербург, г. Пушкин, Петербургское шоссе, 2
E-mail: geohim.spb@gmail.com

Аннотация. Актуальность и цели. Одним из важных компонентов при оценке техногенной нагрузки на окружающую среду является содержание тяжелых металлов в исследуемом объекте. Аппараты металлургической отрасли вовлекают в геохимический круговорот ряд тяжелых металлов, тем самым нагружая подчиненные и сопряженные области, среди которых почвенный покров является одним из первых подверженных наибольшему влиянию. Происходящие в почве адсорбционные процессы влияют на миграционную способность элементов. Цель работы – определение механизмов адсорбции Zn, Cd, Pb, Cu в почвенном покрове в зоне высокой техногенной активности с помощью модели Дубинина – Радушкевича. *Материалы и методы.* Исследования выполнены в районе высокой техногенной активности, находящемся в Свердловской области в зоне Красноуральского промузла. Рассматриваются основные механизмы закрепления халькофильного ряда тяжелых металлов в почвенном профиле – таких, как Zn, Cd, Pb, Cu. Производятся расчеты энергии адсорбции по модели Дубинина – Радушкевича, определяющие природу взаимодействия сил адсорбированных ионов с активными потенциальными центрами. Подсчеты производились согласно полученным результатам анализов по определению валовых и подвижных форм исследуемых металлов в почве и расчета равновесной концентрации в почвенном растворе. *Результаты.* В ходе построения модели адсорбции полученные изотермы относились преимущественно к С-типу согласно классификации Спозито. Получение линейных аппроксимаций говорит о высокой степени соответствия и дает возможность сравнивать термодинамику энергии связей с максимальной адсорбцией и сопоставлением в ряд по распределению сил взаимодействия среди исследуемых металлов. *Выводы.* Полученные значения энергии адсорбции характеризуют наличие различного рода геохимических барьеров для тяжелых металлов, участвующих в модели построения. Численные данные свидетельствуют о наличии физической или хемосорбции. В зависимости от интенсивности техногенной нагрузки на почвенный покров порядок адсорбирования обуславливается рядом физико-химических процессов в почве и ионной силой металла, которые имеют разную избирательную способность и конкурентоспособную сорбцию на поверхности твердых частиц.

Ключевые слова: тяжелые металлы, адсорбция, модель Дубинина – Радушкевича, почвенный покров, техногенез.

Для цитирования: Шабанов, М. В. Адсорбция Zn, Cd, Pb, Cu в почвах, подверженных техногенной активности, на примере Красноуральского промузла / М. В. Шабанов, М. С. Маричев // Russian Journal of Ecosystem Ecology. – 2020. – Vol. 5 (1). – <https://doi.org/10.21685/2500-0578-2020-1-5>

ADSORPTION OF Zn, Cd, Pb, Cu IN SOILS AFFECTED BY ANTHROPOGENIC ACTIVITY, CASE STUDY OF THE KRASNOURALSKIY INDUSTRIAL HUB

M. V. Shabanov, M. S. Marichev

St. Petersburg State Agrarian University, 2, Peterburgskoe Highway, Pushkin, Saint-Petersburg, 196601, Russia
E-mail: geohim.spb@gmail.com

Abstract. *Background.* An important component in assessing the anthropogenic load on the environment is the content of heavy metals in the test object. The metallurgical industry apparatus involves a number of heavy metals in the geochemical cycle, thereby loading the subordinate and conjugate areas, among which the soil cover is one of the first to be most affected. The adsorption processes occurring in the soil influence the migration ability of the elements. The paper is aimed at determining the mechanisms of adsorption of Zn, Cd, Pb, Cu in the soil cover in the area of high anthropogenic activity using the Dubinin-Radushkevich model. *Materials and methods.* The studies were carried out in the area of high anthropogenic activity located within the Krasnouralskiy industrial hub in the Sverdlovsk Region. The basic mechanisms of fixing the chalcophilic series of heavy metals in the soil section, such as Zn, Cd, Pb, Cu, are examined. Adsorption energy is calculated using the Dubinin-Radushkevich model,

which determines the nature of interaction between adsorbed ion forces and active potential centers. Calculations are made according to the results of analyses to determine the gross and mobile forms of the studied metals in the soil and calculation of the equilibrium concentration in the soil solution. *Results.* During the construction of the adsorption model, the obtained isotherms are predominantly of the C-type according to the Sposito classification. Obtaining linear approximations indicates a high degree of compliance and enables comparing the thermodynamics of binding energy with maximum adsorption and comparison in a series on the distribution of interaction forces among the studied metals. *Summary.* The obtained values of adsorption energy characterize the presence of various geochemical barriers for heavy metals involved in the construction model. Numerical data suggest the presence of physical or chemisorption. Depending on the intensity of man-made load on the soil cover, the adsorption procedure is caused by a number of physical and chemical processes in the soil and the ionic strength of the metal, which have different selectivity and competitive sorption on the surface of solid particles.

Keywords: heavy metals, adsorption, Dubinin-Radushkevich model, soil cover, technogenesis.

For citation: Shabanov M.V., Marichev M.S. Adsorption of Zn, Cd, Pb, Cu in soils affected by anthropogenic activity, case study of the Krasnouralskiy industrial hub. Russian Journal of Ecosystem Ecology. 2020;5(1). (In Russ.). Available from: <https://doi.org/10.21685/2500-0578-2020-1-5>

Введение

Тяжелые металлы (ТМ) – это особая группа загрязняющих веществ, обладающая высокими показателями техногенности и токсичности. Они являются одним из важных компонентов при оценке техногенной нагрузки на окружающую среду, при этом с каждым годом их количество в атмосфере увеличивается. Интенсивная деятельность производства металлургической промышленности вовлекает широкий спектр тяжелых металлов – таких, как Zn, Cd, Pb, Cu и др., в геохимический круговорот. Основным источником в металлургическом цикле являются выбросы, образующиеся при выплавке шихты основной продукции и возгонкой пылегазовой смеси. Далее с аэрогенными потоками происходит распространение тяжелых металлов на значительные расстояния. Основная масса оседает в 10 км зоне, но в зависимости от рельефа и циркуляции воздушных масс возможно распространение на 15–30 км и более.

Почвенный покров является одним из главных объектов на Земле, аккумулирующих ТМ из аэрогенных потоков. В нем в зависимости от изменений физико-химических процессов происходит закрепление тяжелых металлов в верхних частях почвенного профиля как в виде прочных органоминеральных комплексов, так и в различных обменных формах с участием адсорбционных процессов [1–3]. Таким образом, почва выступает в качестве буферного барьера в ходе геотехногенных потоков рассеивания тяжелых металлов.

Одним из ярких примеров загрязнения окружающей среды служит медеплавильный комбинат ООО «Святогор», расположенный в окрестностях города Красноуральск Свердловской области. Годовые объемы выбросов по данным государственного доклада «О состоянии и об охране окружающей среды в Свердловской области за 2017 г.» составляют

26,2 тыс.т/год. Кроме того, на территории городского округа Красноуральск на 2017 г. образовано 24137,7 тыс. тонн отходов, из которых 1058 тыс. тонн утилизировано и обезврежено, остальные размещены и складированы на прилегающих территориях.

Соединения тяжелых металлов техногенного происхождения воздействуют на все компоненты ландшафтов. Самоочищение почв, загрязненных ТМ – чрезвычайно длительный процесс. Так, период полувыведения Cu составляет от 310 до 1500 лет, Pb – от 740 до 5900 лет [4].

Одним из важных процессов, контролирующих миграционную способность тяжелых металлов в почвах, является адсорбция. Поэтому изучение адсорбционных процессов в районах, подверженных техногенным нагрузкам, является неотъемлемой частью оценки экологического состояния почв. На основании полученных данных можно оценивать и прогнозировать экологическое состояние почв, разрабатывать мероприятия по снижению последствий загрязнений.

Адсорбционная способность почв по отношению к тяжелым металлам зависит от многих факторов: гранулометрического состава, содержания гумуса, pH, емкости катионного обмена и некоторых других. Все из вышеперечисленных параметров необходимо учитывать при построении тех или иных моделей адсорбции.

Исследованием аналогичной проблемы занимался ряд отечественных и зарубежных ученых [5–12].

Нами проведена детальная характеристика почвенного покрова с выявлением адсорбционных механизмов закрепления Zn, Cd, Pb, Cu в почвенном профиле.

В связи с этим цель данной работы состоит в определении механизмов адсорбции Zn, Cd, Pb, Cu в почвенном покрове в зоне высокой техногенной активности с помощью модели Дубинина – Радushkevича.

Задачи исследования:

1. Построение модели адсорбции тяжелых металлов по Дубинину – Радушкевичу [13].
2. Выявление закономерностей и принципа адсорбции в зависимости от степени техногенеза.

Материалы и методы исследования

Изучался почвенный покров в окрестностях города Красноуральск Свердловской области в различном направлении от действующего медеплавильного комбината ООО «Святогор». В ходе исследований было заложено 27 разрезов (рис. 1) на различном расстоянии от основ-

ного источника эмиссии с учетом розы ветров данного района [14]. Закладка проводилась на одинаковых формах рельефа как в лесных и луговых провинциях, относящихся к неподчиненным ландшафтным областям, так и в сопряженных городских и техногенно нарушенных ареалах. По классификации почв 2004 г. [15] все исследуемые почвы подразделились на подзолистые и дерново-подзолистые, тяжелосуглинистые с разной степенью оподзоленности, залегающие на делювиальных коричневых и серых суглинках и супесях с выветрелым щебнем коренных пород [16].

Рис. 1. Схема отбора почвенных образцов, закладка разрезов. М: 1:200 000

Fig. 1. Scheme of selecting soil samples, laying of mines. M: 1:200 000

Для определения степени закрепления Zn, Cd, Pb, Cu в почве сравнивались полученные значения подвижной формы тяжелых металлов и валового их содержания. Формы извлекали по методике МУ 31-11/05, внесенной в Федеральный реестр методик измерений под номером ФР.1.31.2005.02119. Для извлечения и определения валовых форм Zn, Cd, Pb, Cu воздушно-сухая навеска почвы заливалась 50% азотной кислотой в соотношении почва – раствор 1:10 с дальнейшим кипячением и добавлением 37% пероксида водорода. Подвижные формы извлекались ацетатно-аммонийным буферным раствором с pH = 4.8 (соотношение проба – раствор 1:10). С помощью вольтампе-

рометрического анализатора TA-Lab в лаборатории кафедры почвоведения и агрохимии СПбГАУ измерялась концентрация валового содержания и подвижных форм исследуемых металлов. В полученных почвенных вытяжках в дальнейшем производился расчет равновесной концентрации металлов.

Результаты и их обсуждение

Для идентификации происходящих адсорбционных процессов производили подсчет затраченной энергии взаимодействия адсорбирующихся ионов с почвенно-поглощающим комплексом по модели Дубинина – Радушке-

вича. Выбранная модель подходит для определения адсорбции на микропористых сорбентах, какими и являются исследуемые нами тяжело-суглинистые и глинистые почвы, и имеет следующий вид:

$$A = A_{\max} \exp(-k\epsilon^2), \quad (1)$$

где $A_{\max}$ – максимум адсорбции микропористых сорбентами; A – величина адсорбции компонента; k – константа ($\text{моль}^2/\text{кДж}^2$), связанная с энергией адсорбции; ϵ^2 – потенциал Поляни ($\text{кДж}/\text{моль}$), отражающий изотермическую работу переноса одного моля металла из объема равновесного раствора к поверхности сорбента и определяемый из выражения

$$\epsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_{\text{равн}}} \right), \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная ($8,314 \cdot 10^{-3} \text{кДж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$); T – абсолютная температура (К); $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация металла в растворе.

Логарифмируя уравнение (1), получаем линейную функцию

$$\ln A = \ln A_{\max} - k\epsilon^2, \quad (3)$$

по которой строится график зависимости $\ln A_{\max}$ от $k\epsilon^2$; далее по наклону прямой и отсекаемому отрезку от оси ординат можно узнать k и $A_{\max}$ (рис. 2).

Рис. 2. Изотермы адсорбции Cd, Cu, Zn, Pb в координатах линейного уравнения Дубинина – Радушкевича: а – юго-западное направление; б – северо-восточное направление; в – северо-западное направление; г – юго-восточное направление

Fig. 2. Adsorption isotherms of Cd, Cu, Zn, Pb in the coordinates of the linear Dubinin – Radushkevich equation: а – southwest direction; б – north-east direction; в – northwest direction; г – southeast direction

Зная значения констант по модели адсорбции Дубинина – Радушкевича, можно определить свободную энергию адсорбции:

$$G = (-2k)^{-0,5}. \quad (4)$$

По численному значению G уравнения (4) определяется природа взаимодействия сил адсорбированных ионов с активными почвенными центрами. Согласно исследованиям Шумиловой [13] при значениях $G < 8$ кДж/моль следует физическая адсорбция; при $8 < G < 16$ кДж/моль – хемосорбция [13].

Кислотно-основные показатели исследуемых почв района Красноуральского промузла имеют определенную закономерность, которая прослеживается в подкислении почв с приближением к источнику эмиссии. Так как данные свойства почв имеют способность к усилению мобилизации ряда тяжелых металлов, следует учитывать данный фактор при определении адсорбционной емкости. Физико-химические показатели почвенного покрова изучаемого района приведены в ранее опубликованных материалах [14] и сравниваются с полученными значениями модели построения адсорбции по Дубинину – Радушкевичу (табл. 1).

Таблица 1

Значения модели построения адсорбции по Дубинину – Радушкевичу
(E – энергия адсорбции, кДж/моль; R^2 – коэффициент детерминации)

Table 1

Values of the Dubinin-Radushkevich model of adsorption
(E – energy of adsorption, kJ/mol; R^2 – coefficient of determination)

Разрез №	Zn		Pb		Cu		Cd	
	G , кДж/моль	R^2	G , кДж/моль	R^2	G , кДж/моль	R^2	G , кДж/моль	R^2
1	3,75	0,990	3,09	0,980	7,237	0,866	5,588	0,966
2	3,59	0,986	1,11	0,965	4,163	0,952	1,054	0,916
3	5,17	0,972	2,54	0,840	2,543	0,925	4,270	0,728
4	6,26	0,946	3,45	0,967	6,265	0,969	2,017	0,921
5	7,23	0,869	3,94	0,958	4,419	0,920	5,601	0,958
6	4,73	0,999	0,44	0,826	0,070	0,919	0,827	0,864
7	6,26	0,951	2,67	0,860	0,010	0,852	1,710	0,821
8	8,86	0,930	4,57	0,995	0,020	0,908	3,750	0,827
9	2,99	0,956	2,43	0,854	4,419	0,868	3,950	0,914
10	7,92	0,913	3,45	0,966	0,027	0,959	2,180	0,938
11	4,72	0,934	2,14	0,932	0,034	0,864	6,934	0,845
12	2,02	0,873	0,44	0,834	3,840	0,929	1,026	0,850
13	5,60	0,965	1,57	0,868	3,448	0,930	6,009	0,902
14	5,11	0,896	1,87	0,932	1,491	0,915	3,201	0,956
15	8,86	0,970	3,85	0,880	4,419	0,935	4,210	0,908
16	2,91	0,969	4,16	0,806	5,110	0,771	3,518	0,929
17	4,72	0,960	0,47	0,967	4,286	0,897	3,201	0,858
18	3,94	0,992	0,10	0,826	3,757	0,948	5,211	0,817
19	6,26	0,900	0,89	0,921	2,746	0,834	1,309	0,984
20	1,16	0,984	0,92	0,959	3,594	0,948	0,695	0,963
21	4,41	0,934	2,34	0,909	2,225	0,812	6,265	0,950
22	6,26	0,969	0,69	0,959	1,545	0,886	1,284	0,857
23	4,72	0,995	1,70	0,850	2,272	0,994	2,056	0,998
24	3,59	0,986	0,70	0,971	3,987	0,998	0,621	0,803
25	7,23	0,952	1,98	0,964	5,110	0,933	3,146	0,865
26	12,5	0,893	1,93	0,874	5,560	0,896	1,131	0,814
27	5,60	0,956	1,66	0,933	2,823	0,810	1,953	0,846

Энергия взаимодействия адсорбирующихся ионов отчетливо отражает способность и степень связи тяжелых металлов с активными-сорбционными центрами. Для более детального разбора методов закрепления исследуемых тяжелых металлов необходимо сопоставление

полученных энергий адсорбции с общими физико-химическими показателями почв и выявление между ними различного рода связей.

При подсчете энергии адсорбции по модели Дубинина – Радушкевича построенные изотермы относились по Спозито [17] преимуще-

ственно к С- и S-классу [18]. По построенным кривым зависимости полной сорбции от концентрации ТМ в почвенном растворе наблюдается закономерность снижения максимальной сорбции с глубиной по профилю (рис. 3). Получение линейных аппроксимаций при под-

счете энергии адсорбции (см. рис. 2) говорит о высокой степени соответствия и дает возможность сравнивать термодинамику энергии связей с максимальной адсорбцией, что подтверждается в исследованиях О. Б. Роговой и Ю. Н. Водяницкого [19].

Рис. 3. Изотермы сорбции Zn, Cd, Pb, Cu в импактной зоне в районе комбината

Fig. 3. Sorption isotherms of Zn, Cd, Pb, Cu in the impact zone in the area of the plant

В северном направлении от комбината в разрезах № 1, 2, 3, 21, 23 (см. рис. 1) показатель энергии адсорбции Zn колеблется в интервале от 3,59 до 4,72 кДж/моль, что соответствует значениям физической адсорбции. В данных районах ионы цинка имеют довольно высокую миграционную способность и слабо удерживаются в почвенно-поглощающем комплексе. Коэффициент детерминации, указывающий на полноту связи, в данном случае выше 0,934, что свидетельствует о высокой степени достоверности.

Энергия адсорбции Pb в данном направлении в разы меньше, чем Zn, значения составляют от 1,11 до 3,09 кДж/моль, что также относится к физической адсорбции. Наименьшие показатели коэффициента детерминации составляют 0,840. Свинец в сравнении с цинком в

большей части находится в прочносвязанном состоянии в почве [20] с образованием комплексов с органическим веществом, глинистыми минералами и соединениями оксидов Fe и Mn. Медь и кадмий, в отличие от предыдущих двух представителей, имеют более широкий разброс в максимальных и минимальных значениях энергии адсорбции соответственно: Cu от 2,22 до 7,23 кДж/моль; Cd от 1,05 до 6,26 кДж/моль. Медь имеет более высокие значения стандартного электрохимического потенциала среди исследуемых металлов, за счет чего может легче вступать в связь с анионами и сорбироваться. Также ионы меди при высоких равновесных концентрациях подавляют сорбцию цинка, но данный процесс прослеживается только когда полностью заполнены активные почвенные центры и достигнута максимальная сорбция [21].

Кадмий среди конкурентной сорбции исследуемых металлов стоит на последнем месте. При одинаковых рН сорбция почвой Cd меньше остальных, однако, исходя из подсчетов энергии адсорбции, прочность связиприравнивается к энергии взаимодействия меди. Вероятно, в данном случае в разрезах № 1, 3, 5, 9, 11, 18, 21 за удерживающую способность отвечают в основном гумусовые вещества, выступающие в форме органоминеральных комплексов с фульвокислотами.

В восточном направлении от комбината (разрезы № 6, 11, 19) значения энергии адсорбции по свинцу и меди имеют схожие показатели с минимальными и максимальными значениями соответственно Pb от 1,78 до 2,90 кДж/моль; Cu от 2,14 до 3,20 кДж/моль. Коэффициенты детерминации не менее 0,826. Энергия адсорбции менее 8 кДж/моль свидетельствует о низкой степени закрепленности почвой данных металлов и высокой доли их миграционной способности. Ионы цинка и кадмия имеют более высокие значения энергии адсорбции: так, для Zn – от 4,72 до 6,26 кДж/моль, для Cd – от 0,827 до 6,934 кДж/моль. Наименьшие значения энергии адсорбции кадмия в разрезе № 6 получены в результате малых величин равновесной концентрации металла в почве. В данном районе меньшая доля приурочена к валовой форме металла и большая – к подвижной. В отличие от отдаленного района, в разрезе № 11 величина доходит до значений 6,934 кДж/моль, что говорит о почти полной сорбции почвой. Несмотря на высокую кислотность, равновесная концентрация в растворе обеспечивает практически полную адсорбцию. Согласно исследованиям Пинского [10], изотермы данного класса являются близкими к линейным и характеризуются свойствами бинарного гомовалентного обмена. В данном случае это обстоятельство свидетельствует о высокой способности к ионному обмену с такими катионами, как Ca^{2+} и Mg^{2+} , имеющими широкое распространение в профилях данных почв [16].

В западном и юго-западном направлениях (разрезы № 4, 12, 25) среди исследуемого ряда адсорбции тяжелых металлов имеют наибольшие значения Zn и Cu, наименьшие Pb и Cd. Данный факт обуславливается зависимостью дальности переноса тяжелых металлов от их атомной массы.

Таким образом, по направлению преобладающих ветров будет наблюдаться закономерность по величине энергии адсорбции: $\text{Cu} < \text{Zn} < \text{Cd} < \text{Pb}$. Чем больше показатели энергии адсорбции, тем сильнее металл проявляет сорбционную способность. С отдалением в

данном направлении увеличивается энергия адсорбции за счет увеличения рН среды (значение рН обратно пропорционально показателю G, кДж/моль) (см. табл. 1). За счет усиления кислотности почвы увеличивается миграционная способность металлов.

В разрезах № 9, 13 и 17 энергия адсорбции наименьшая у Pb – не превышает 2,43 кДж/моль, с коэффициентом детерминации не ниже 0,854. В сравнении с предыдущим направлением возрастает энергия адсорбции у кадмия, значения меди приравниваются к полученным данным у цинка. За счет высокой доли конкурентной избирательной адсорбционной способности между данными металлами необходимо учитывать их поведение в почве, миграционную способность и степень наличия обменных катионов. За счет снижения активных ионов водорода в почвенном растворе при значениях рН более 4, как наблюдается в разрезе № 13 [16], происходит увеличение конкурентной сорбции кадмия в сравнении с другими металлами. Также обнаружена конкурентная способность ионов кальция с кадмием, что подтверждается в исследованиях Путиловой [22].

В южном направлении от источника эмиссии значения энергии связи ионов цинка распространены от 3,94 кДж/моль (разрезы № 17 и 18) до более высоких значений – 12,5 кДж/моль (разрез № 26) при коэффициентах детерминации не ниже 0,86. В приближенных районах (разрезы № 5, 8, 26) происходит непереносный контакт с областями техногенной нагрузки, в результате чего почвы данных областей получают дополнительный (в ряде случаев избыточный) принос цинка. К тому же описываемые районы характеризуются определенными физико-химическими свойствами, способствующими образованию целого ряда геохимических барьеров на пути распределения цинка: высокое содержание гумуса в верхних горизонтах, кислая реакция среды, наличие ярко выраженного подзолистого горизонта [16]. Все вышеперечисленные показатели способствуют образованию комплексных органических связей в верхних горизонтах почв [23], что подтверждается следующим: с понижением рН среды увеличивается сорбционная способность фульвокислот. Как отмечается в [24], при рН ниже 6,0 ед. цинк находится в форме свободного иона. С ростом рН происходит сорбция гидролизованной формы цинка на оксидах и поверхностных силикатах. Энергия адсорбции меди имеет довольно низкие значения в зоне непосредственной близости от комбината (разрез 8), но данный показатель увеличивается до 5,5 кДж/моль в отдалении от комбината. При низком рН среды (менее 5,0)

ионы водорода конкурируют с ионами меди за активные функциональные группы.

Полученные значения энергии адсорбции по модели Дубинина – Радужкевича также могут характеризовать наличие различного рода геохимических барьеров для тех или иных металлов, участвующих в модели построения. То, что в некоторых случаях наблюдаются максимальные значения энергии, говорит о большем заполнении микропористых структур почвенных частиц и образовании разного рода химических связей.

Одним из важных показателей при изучении адсорбции выступает кислотность среды, характеризующая подвижность тяжелых металлов в почвенном профиле. Данный фактор зависит от свойств самого металла, которые он проявляет. При уменьшении pH и становлении кислой реакции среды такие металлы, как цинк, кадмий, свинец и медь становятся подвижными, что отражается в значениях энергии адсорбции в разрезах № 3, 9, 8, 23, 24, имеющих кислую реакцию среды [16]. Немаловажна и роль обменных катионов, присутствующих в почвенно-поглощающем комплексе. В исследуемых почвах большую долю занимают катионы кальция и магния, также присутствуют водород и алюминий. Данные элементы имеют неодинаковую избирательную способность и проявляют разные свойства. Так, свинец и кадмий имеют схожие значения ионного потенциала (радиуса) с кальцием, в связи с чем их способность к обмену наиболее велика [25]. Также и конкурентная сорбция на поверхность твердого адсорбента, в том числе и в почве, имеет свой ряд распределения $Pb > Cu > Zn > Cd$, что подтверждается авторами [26]. В исследуемых нами областях, исходя из значений энергии адсорбции, данный ряд не соответствует четким положениям, что связано с особенностью распределения тяжелых металлов и их взаимодействием в зависимости от разных условий, физико-химических свойств почв.

Заключение

Произведен полный расчет и построение модели адсорбции по Дубинину – Радужкевичу для ряда тяжелых металлов Zn, Cu, Pb, Cd. В ходе расчетов строились изотермы адсорбции, которые относятся преимущественно к С-классу. По данным изотермам получены значения сил взаимодействия адсорбированных ионов с активными почвенными центрами. Данные силы характеризуются энергией ад-

сорбции, численные значения которой свидетельствуют о наличии степени закрепления в почве.

В ходе подсчета полученных значений энергии адсорбции выявлены следующие закономерности. Устойчивость и образование комплексов металлов с органическим веществом зависят от степени окисления металла, ионного потенциала и pH среды. Чем выше ионный потенциал металла, тем сильнее он проявляет способность к образованию различных комплексов, в том числе и с веществами гумусовой природы. Взаимодействие заряженного почвенно-поглощающего комплекса с катионами тяжелых металлов подчиняется Кулоновскому закону. Таким образом, металлы будут иметь разную степень энергии связи, величина которой будет обуславливаться силой заряда металла и, согласно ряду напряжений, предположительно расположится в следующем порядке: $Zn > Cd > Pb > Cu$. Данное распределение мы можем наблюдать и при подсчете энергии адсорбции по Дубинину – Радужкевичу, где в самых отдаленных участках (разрезы № 6, 7, 10) силы взаимодействия почвенно-поглощающего комплекса с ионами тяжелых металлов обуславливаются лишь процессами, протекающими в стабильных ландшафтных структурах, где фактор техногенеза сводится к минимуму и все схемы обмена характеризуются естественными почвообразовательными процессами.

В районах, находящихся в зоне проявления высокой техногенной активности, в окрестностях комбината, нарушенных земель и на территориях, прилегающих к селитебным ландшафтам (разрезы № 3, 4, 24, 26, 23), наименьшие значения энергии адсорбции приурочены к таким тяжелым металлам, как Cd и Pb. Из-за своего большего ионного радиуса в сравнении с Zn и Cu, Cd и Pb тяжелее поглощаются глинистыми минералами; кроме того, в данных районах почвы имеют тяжелосуглинистый и глинистый гранулометрический состав.

Высокая доля избирательной способности гомовалентных тяжелых металлов с катионами кальция и магния проявляется в увеличении энергии в зонах с высокой техногенной активностью. Нарушение и отклонение от данных закономерностей объясняются проявлением разного рода техногенных факторов: увеличением кислотности почв, увеличением концентрации ионов, в том числе и тяжелых металлов, способствующих усилению избирательной способности.

Библиографический список

1. Liu, G. Effect of the size of variable charge soil particles on cadmium accumulation and adsorption / G. Liu, J. Wang, W. Xue // *Soils Sediments*. – 2017. – № 17. – P. 2810–2821. – <https://doi.org/10.1007/s11368-017-1712-6>
2. Enio Tarso, S. C. Effect of Equilibrium Solution Ionic Strength on the Adsorption of Zn, Cu, Cd, Pb, As, and P on Aluminum Mining By-Product / S. C. Enio Tarso, R. G. Luiz, L. Guilherme, J. M. João // *Water Air Soil Pollut Springer Nature*. – 2014. – № 225. – P. 4–11. – <https://doi.org/10.1007/s11270-014-1894-0>
3. Najafi, S. Effect of heavy metals on pH buffering capacity and solubility of Ca, Mg, K, and P in non-spiked and heavy metal-spiked soils / S. Najafi, M. Jalali // *Environmental Monitoring and Assessment, Springer Nature*. – 2016. – № 188. – P. 4–11. – <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5329-9>
4. Беляева, А. Е. Основные техногенные загрязнители территории PCO-A / А. Е. Беляева, Р. В. Осикина // *Проблемы устойчивого развития горных территорий : материалы Дня науки. – Владикавказ : Сев.-Осет. гос. ун-т им. К. Л. Хетагурова, 2010. – С. 16–19.*
5. Бортникова, С. Б. Геохимическая оценка потенциальной опасности отвальных пород Ведугинского месторождения / С. Б. Бортникова, О. Л. Гаськова, Н. А. Присекина // *Геохимия*. – 2010. – № 3. – С. 295–310.
6. Водяницкий, Ю. Н. Биогеохимия тяжелых металлов в загрязненных переувлажненных почвах (аналитический обзор) / Ю. Н. Водяницкий, И. О. Плеханова // *Почвоведение*. – 2014. – № 3. – С. 273–282.
7. Водяницкий, Ю. Н. Применение уравнений Ленгмюра и Дубинина – Радускевича для описания поглощения Cu и Zn дерново-карбонатной почвой / Ю. Н. Водяницкий, О. Б. Рогова, Д. Л. Пинский // *Почвоведение*. – 2000. – № 11. – С. 1391–1398.
8. Mineralogical Perspective on Immobilization / S. Sarkar, B. Sarkar, B. B. Basak, S. Mandal, B. Biswas, P. Srivastava // *Mobilization of Heavy Metals. Adaptive Soil Management : From Theory to Practices*. – Singapore : Springer, 2017. – P. 89–103. – https://doi.org/10.1007/978-981-10-3638-5_4
9. Минкина, Т. М. Соединения тяжелых металлов в почвах Нижнего Дона, их трансформация под влиянием природных и антропогенных факторов : дис. ... д-ра биол. наук / Минкина Т. М. – Ростов-на-Дону, 2008. – 441 с.
10. Пинский, Д. Л. Ионнообменные процессы в почвах / Д. Л. Пинский. – Пушино, 1997. – 166 с.
11. Поглощение меди черноземными почвами и почвообразующими породами юга России / Д. Л. Пинский, Т. М. Минкина, Т. В. Бауэр, Д. Г. Невидомская, С. С. Манджиева, М. В. Бурачевская // *Геохимия*. – 2018. – № 3. – С. 280–289.
12. Ладонин, Д. В. Изучение механизмов поглощения Cu (II), Zn(II), и Pb(II) дерново-подзолистой почвой / Д. В. Ладонин, О. В. Пляскина // *Почвоведение*. – 2004. – № 5. – С. 537–545.
13. Шумилова, М. А. Адсорбционные модели для описания равновесия в системе арсенит-ион – почва / М. А. Шумилова, В. Г. Петров // *Теоретическая и прикладная экология*. – 2017. – № 4. – С. 32–38.
14. Шабанов, М. В. Характер изменения кислотно-основных свойств почв в зоне техногенеза (на примере Красноуральского промузла) / М. В. Шабанов, М. С. Маричев // *Известия Уральского горного геологического университета*. – 2018. – № 1 (49). – С. 55–61.
15. Классификация и диагностика почв России / отв. ред. Г. В. Добровольский. – Смоленск : Ойкумена, 2004. – 235 с.
16. Шабанов, М. В. Изменение физико-химических свойств почв, подверженных техногенной нагрузке (на примере Красноуральского промузла) / М. В. Шабанов, М. С. Маричев // *Агрохимический вестник*. – 2018. – № 6. – С. 19–25.
17. Спозито, Г. Термодинамика почвенных растворов / Г. Спозито ; пер. с англ. и ред. д-ра с-х наук А. М. Глобуса. – Ленинград : Гидрометеоиздат, 1989. – 240 с.
18. Пинский, Д. Л. Ионнообменные процессы в почвах / Д. Л. Пинский. – Пушино : ОНТИ ПЦН РАН, 1997. – 166 с.
19. Рогова, О. Б. Сорбция цинка и меди в почвах зоны воздействия череповецкого металлургического комплекса / О. Б. Рогова, Ю. Н. Водяницкий // *Бюллетень Почвенного института им. В. В. Докучаева*. – 2010. – № 65. – С. 65–74.
20. Фоновое содержание и состав соединения цинка, меди и свинца в черноземе обыкновенном естественных ландшафтов Ростовской области / Т. В. Бауэр, Т. М. Минкина, С. С. Манджиева, В. А. Чаплыгин, Д. Г. Невидомская, С. Н. Сушкова // *Научный журнал Российского НИИ проблем мелиорации*. – 2015. – № 4 (20). – С. 186–199.
21. Elrashidi, M. A. Influence of solution composition on sorption of zinc by soils / M. A. Elrashidi, G. A. O'Connor // *Soil Sci. Soc. America J.* – 1982. – Vol. 46, № 6. – P. 1153–1158.
22. Адсорбция тяжелых металлов почвами и горными породами. Характеристики сорбента, условия, параметры и механизмы адсорбции: аналитический обзор / отв. ред. Н. А. Румянцев. – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН; ИГЭ РАН, 2009. – 155 с.
23. Sorption-desorption behaviors of heavy metals by biochar-compost amendment with different ratios in contaminated wetland soil / Z. Yang, J. Liang, L. Tang, G. Zeng, M. Yu, X. Li, Y. Qian, H. Wu, Y. Luo, D. Mo // *Soils Sediments*. – 2018. – № 18. – P. 1530–1539. – <https://doi.org/10.1007/s11368-017-1856-4>

24. McBride, M. B. Zinc and copper solubility as a function of pH in an acidic soil / M. B. McBride, J. J. Blasiak // *Soil Sci. Soc. America J.* – 1979. – Vol. 43, № 5. – P. 866–870.
25. Плеханова, И. О. Влияние осадков сточных вод на содержание и фракционный состав тяжелых металлов в супесчаных дерново-подзолистых почвах / И. О. Плеханова, О. В. Кленова, Ю. Д. Кутукова // *Почвоведение*. – 2001. – № 4. – С. 496–503.
26. Veeresh, H. Competitive adsorption behavior of selected heavy metals in three soil types of India amended with fly ash and sewage sludge / H. Veeresh, S. Tripathy, D. Chaudhuri [et al.] // *Environ. Geology*. – 2003. – Vol. 44, № 3. – P. 363–370.

References

1. Liu G., Wang J., Xue W. *Soils Sediments*. 2017, no. 17, pp. 2810–2821. Available at: <https://doi.org/10.1007/s11368-017-1712-6>
2. Enio Tarso, S. C., Luiz R. G., Guilherme L., João J. M. *Water Air Soil Pollut Springer Nature*. 2014, no. 225, pp. 4–11. Available at: <https://doi.org/10.1007/s11270-014-1894-0>
3. Najafi S., Jalali M. *Environmental Monitoring and Assessment, Springer Nature*. 2016, no. 188, pp. 4–11. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5329-9>
4. Belyaeva A. E., Osikina R. V. *Problemy ustoychivogo razvitiya gornykh territoriy: materialy Dnya nauki* [Challenges in Sustainable Development of Mountainous Territories: Science Day Proceedings]. Vladikavkaz: Sev.-Oset. gos. un-t im. K. L. Khetagurova, 2010, pp. 16–19. [In Russian]
5. Bortnikova S. B., Gas'kova O. L., Prisekina N. A. *Geokhimiya* [Geochemistry]. 2010, no. 3, pp. 295–310. [In Russian]
6. Vodyanitskiy Yu. N., Plekhanova I. O. *Pochvovedenie* [Soil Science]. 2014, no. 3, pp. 273–282. [In Russian]
7. Vodyanitskiy Yu. N., Rogova O. B., Pinskiy D. L. *Pochvovedenie* [Soil Science]. 2000, no. 11, pp. 1391–1398. [In Russian]
8. Sarkar S., Sarkar B., Basak B. B., Mandal S., Biswas B., Srivastava P. *Mobilization of Heavy Metals. Adaptive Soil Management: From Theory to Practices*. Singapore: Springer, 2017, pp. 89–103. URL: https://doi.org/10.1007/978-981-10-3638-5_4
9. Minkina T. M. *Soedineniya tyazhelykh metallov v pochvakh Nizhnego Dona, ikh transformatsiya pod vliyaniem prirodnnykh i antropogennykh faktorov: dis. d-ra biol. nauk* [Heavy Metals Compounds in the Soils of the Lower Don River, Their Transformation Under the Influence of Natural and Anthropogenic Factors: Thesis of the Doctor of Biological Sciences]. Rostov-on-Don, 2008, 441 p. [In Russian]
10. Pinskiy D. L. *Ionoobmennyye protsessy v pochvakh* [Ion-Exchange Processes in Soils]. Pushchino, 1997, 166 p. [In Russian]
11. Pinskiy D. L., Minkina T. M., Bauer T. V., Nevidomskaya D. G., Mandzhieva S. S., Burachevskaya M. V. *Geokhimiya* [Geochemistry]. 2018, no. 3, pp. 280–289. [In Russian]
12. Ladonin D. V., Plyaskina O. V. *Pochvovedenie* [Soil Science]. 2004, no. 5, pp. 537–545. [In Russian]
13. Shumilova M. A., Petrov V. G. *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya* [Theoretical and Applied Ecology]. 2017, no. 4, pp. 32–38. [In Russian]
14. Shabanov M. V., Marichev M. S. *Izvestiya Ural'skogo gornogo geologicheskogo universiteta* [Bulletin of Ural State Mining University]. 2018, no. 1 (49), pp. 55–61. [In Russian]
15. *Klassifikatsiya i diagnostika pochv Rossii* [Classification and Diagnosis of Soils in Russia]. Execut. ed. G. V. Dobrovolskiy. Smolensk: Oykumena, 2004, 235 p. [In Russian]
16. Shabanov M. V., Marichev M. S. *Agrokhimicheskii vestnik* [Agrochemical Bulletin]. 2018, no. 6, pp. 19–25. [In Russian]
17. Spozito G. *Termodinamika pochvennykh rastvorov* [Thermodynamics of Soil Solutions]; transl. from Engl. and editor A. M. Globus. Leningrad: Gidrometeoizdat, 1989, 240 p. [In Russian]
18. Pinskiy D. L. *Ionoobmennyye protsessy v pochvakh* [Ion-Exchange Processes in Soils]. Pushchino: ONTI PTsN RAN, 1997, 166 p. [In Russian]
19. Rogova O. B., Vodyanitskiy Yu. N. *Byulleten' Pochvennogo instituta im. V. V. Dokuchaeva* [Bulletin of V. V. Dokuchaev Soil Science Institute]. 2010, no. 65, pp. 65–74. [In Russian]
20. Bauer T. V., Minkina T. M., Mandzhieva S. S., Chaplygin V. A., Nevidomskaya D. G., Sushkova S. N. *Nauchnyy zhurnal Rossiyskogo NII problem melioratsii* [Scientific Journal of the Russian Research Institute of Land Reclamation]. 2015, no. 4 (20), pp. 186–199. [In Russian]
21. Elrashidi M. A., O'Connor G. A. *Soil Sci. Soc. America J.* 1982, vol. 46, no. 6, pp. 1153–1158.
22. *Adsorbtsiya tyazhelykh metallov pochvami i gornymi porodami. Kharakteristiki sorbenta, usloviya, parametry i mekhanizmy adsorbtsii: analiticheskiy obzor* [Adsorption of Heavy Metals by Soils and Rocks. Sorbent Characteristics, Conditions, Parameters and Adsorption Mechanisms: Analytical Review]. Execut. ed. N. A. Rumyantseva. Novosibirsk: GPNTB SO RAN; IGE RAN, 2009, 155 p. [In Russian]
23. Yang Z., Liang J., Tang L., Zeng G., Yu M., Li X., Qian Y., Wu H., Luo Y., Mo D. *Soils Sediments*. 2018, no. 18, pp. 1530–1539. Available at: <https://doi.org/10.1007/s11368-017-1856-4>
24. McBride M. B., Blasiak J. J. *Soil Sci. Soc. America J.* 1979, vol. 43, no. 5, pp. 866–870.

25. Plekhanova I. O., Klenova O. V., Kutukova Yu. D. *Pochvovedenie* [Soil Science]. 2001, no. 4, pp. 496–503. [In Russian]
26. Veeresh H., Tripathy S., Chaudhuri D. et al. *Environ. Geology*. 2003, vol. 44, no. 3, pp. 363–370.