

УДК 631.4

ОЦЕНКА ВКЛАДА РАЗЛИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ В АДСОРБЦИЮ Cu(II) АЛЛЮВИАЛЬНОЙ ДЕРНОВО-ГЛЕЕВОЙ ПОЧВОЙ

© 2023 г. М. И. Пятова^а, И. И. Толпешта^а*, Ю. Г. Изосимова^а,
М. М. Карпухин^а, Н. Ю. Барсова^а

^аМГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: itolp@soil.msu.ru

Поступила в редакцию 29.07.2022 г.

После доработки 20.09.2022 г.

Принята к публикации 07.10.2022 г.

С использованием приема последовательного удаления различных видов сорбирующих компонентов, представленных органическим веществом, несиликатными соединениями железа и глинистыми минералами проведена качественная оценка вклада этих компонентов в адсорбцию Cu(II) аллювиальной дерново-глеевой почвой в условиях лабораторных равновесных экспериментов. Установлено, что вклад каждого из компонентов определяется как способностью к образованию поверхностных внутрисферных комплексов на pH-зависимых позициях, так и доступностью сорбционных центров в местах локализации постоянного заряда глинистых минералов. В горизонте АУ основными компонентами, сорбирующими Cu(II) , являются органическое вещество и несиликатные соединения железа, а в горизонтах АВg и ВDg основной вклад в адсорбцию Cu(II) в условиях проведения эксперимента вносят глинистые минералы. Основным механизмом адсорбции Cu(II) в горизонте АУ является ионный обмен с H^+ на функциональных группах органического вещества и поверхностных гидроксильных несиликатных соединений железа. В нижележащих горизонтах Cu(II) в основном сорбируется в результате ионного обмена с катионами, компенсирующими постоянный заряд кристаллических решеток глинистых минералов. Обработка почвы 10% H_2O_2 и реактивом Мера и Джексона приводит к изменению площади поверхности, качества и количества сорбционных центров, к трансформации кристаллических решеток глинистых минералов. Эти изменения должны учитываться при оценке вклада компонентов почвы в сорбцию ионов металлов.

Ключевые слова: механизмы адсорбции, тяжелые металлы, ионный обмен, поверхностные комплексы, несиликатные соединения железа, органическое вещество, глинистые минералы-Gleyic Umbrisols (Ruptic)

DOI: 10.31857/S0032180X22700022, **EDN:** BKDVYX

ВВЕДЕНИЕ

Для оценки качества почв, прогноза изменения подвижности соединений тяжелых металлов в почвах, миграции их в ландшафте и транслокации в растения необходимо иметь представление о механизмах и прочности закрепления тяжелых металлов почвами и влиянии на них различных факторов. Для моделирования сорбции важно понимать на поверхности каких почвенных компонентов сорбируются ионы металлов. В настоящей работе будут рассмотрены закономерности адсорбции почвой и почвенными компонентами Cu(II) , как одного из приоритетных загрязнителей почв.

В кислых почвах Cu(II) адсорбируется тремя основными твердофазными компонентами: органическим веществом, глинистыми минералами и оксидами(гидроксидами) железа и марганца. В щелочных условиях Cu(II) может осаждаться в

форме карбонатов. В хемоземах обнаружены Cu_2S , CuCO_3 и CuSO_4 [7].

Медь обладает сильным сродством к почвенному органическому веществу, образуя с его функциональными группами прочные внутрисферные комплексы [15, 23, 48, 49, 51, 55]. С функциональными группами гуминовых и фульвокислот Cu образует моно- и бидентатные комплексы [20]. На адсорбцию Cu(II) органическим веществом влияют pH среды, ионная сила раствора, концентрация сорбата и другие факторы. Чем выше pH и меньше ионная сила, тем больше меди сорбируется на гуминовых кислотах. Показано, что при pH 5 и концентрации фонового электролита 0.1 М KNO_3 более 76% ионов Cu^{2+} сорбируется на карбоксильных группах и менее 23% – на фенольных, а более прочные комплексы образуются с фенольными гидроксилами [57]. Повышение pH среды может привести

к растворению твердофазного органического вещества, увеличению подвижности Cu(II) и мобилизации ее в почвенный раствор. В экспериментах со смесью гуминовой кислоты и ферригидрита показано, что при $\text{pH} < 5.5$ по мере увеличения содержания гуминовой кислоты в смеси Cu сорбировалась в большем количестве по сравнению с диапазоном значений pH от 5.5 до 7 ед. Выявленную закономерность авторы объяснили увеличением растворимости органического вещества при увеличении pH и образованием устойчивых водорастворимых комплексов с ионами Cu^{2+} [45].

Кроме специфического органического вещества, носителями сорбционных центров для тяжелых металлов в почвах являются микроорганизмы и продукты их жизнедеятельности. Показано, что в присутствии бактерий способность ферригидрита сорбировать Cu(II) при низких значениях pH возрастает в результате образования дополнительных сорбционных центров на карбоксильных группах с образованием монодентатных комплексов $(\text{CuO}_5\text{H}_n)^{n-8}$ [36].

На поверхности оксидов(гидроксидов) железа Cu(II) сорбируется, образуя прочные внутрисферные комплексы, количество которых возрастает с увеличением pH [41]. Показано, что на поверхности ферригидрита в диапазоне pH от ≈ 4 до 7 образуются бидентатные комплексы $(\text{CuO}_4\text{H}_n)^{n-6}$ [36]. При $\text{pH} > 5$ медь сорбируется на поверхности гетита в основном в виде поверхностного комплекса $\equiv(\text{Fe OH})_2\text{CuOH}^\circ$ [52].

Глинистые минералы сорбируют ионы Cu(II) как на планарных поверхностях в результате ионного обмена с образованием внешнесферных комплексов, так и на боковых поверхностях в форме внутрисферных комплексов на силанольных и алюмоильных группах [25, 47, 55]. На этих функциональных группах Cu закрепляется в форме монодентатных поверхностных комплексов и димеров [26, 50].

Содержание органического вещества, несиликатных соединений железа и глинистых минералов увеличивается с уменьшением размера частиц [8, 44]. Поэтому при прочих равных условиях сорбция тяжелых металлов почвами будет зависеть от содержания в ней тонких фракций. В работе Манджиевой с соавт. [33] показано, что в черноземах разного гранулометрического состава сорбция меди увеличивается с уменьшением размера частиц.

Органическое вещество, оксиды(гидроксиды) железа и марганца и глинистые минералы могут сорбировать тяжелые металлы независимо друг от друга. В этом случае сорбция на каждом виде поверхности не будет зависеть от наличия других поверхностей. В почве органическое вещество и оксиды(гидроксиды) металлов могут вступать во взаимодействие друг с другом и с глинистыми ми-

нералами, и в этом случае будут оказывать взаимное влияние на сорбцию металлов. Образуя пленки на поверхности глинистых минералов, органическое вещество и оксиды(гидроксиды) железа в зависимости от pH среды меняют сорбционные свойства поверхности минералов как увеличивая, так и уменьшая количество доступных сорбционных мест [25, 26, 40, 46, 47, 55, 59].

Для описания адсорбции ионов металлов почвами и для оценки вклада в нее различных типов сорбционных поверхностей часто используют “мультиповерхностную” модель (multi-surface model – MSM). В ней принимается, что органическое вещество, глинистые минералы и гидроксиды железа сорбируют ионы металлов независимо друг от друга, поэтому в модель заложен принцип аддитивности сорбции. Для расчетов по этой модели необходимо иметь сведения о содержании органического вещества, несиликатных соединений железа, содержании и составе глинистых минералов. С помощью модели MSM удалось с хорошей точностью рассчитать активность Cu^{2+} в равновесной жидкой фазе в экспериментах с почвами, содержащими $<4.2\%$ органического вещества и $<4.9\%$ частиц <2 мкм в разных почвенных горизонтах [53].

Однако в почвенных образцах и в искусственных смесях аддитивность сорбции наблюдается не всегда. Не выявлено аддитивности при изучении сорбции Cu(II) на ферригидрите и на смеси ферригидрита и бактерий [36]. Авторы предположили, что отсутствие аддитивности является результатом физико-химических взаимодействий между ферригидритом и бактериями *B. subtilis*, которые изменяют поверхностный заряд ферригидрита. Величина и направление отклонений аддитивности в результате указанных электростатических эффектов зависели от массовой доли бактерий в смеси. Ли с соавт. [32] показали, что сорбированные на поверхности гетита фульво- и гуминовые кислоты модифицируют поверхность и формируют на ней новые сорбционные центры в условиях проведения эксперимента в диапазоне значений pH от 4 до 8. Рассчитанные по модели MSM концентрации Cd и Zn в почвенных растворах, выделенных из почв Mollic Fluvisol и Eutric Gleysol, удовлетворительно совпали с измеренными концентрациями, а концентрацию Cu модель описала плохо [43]. Сравнение экспериментальных данных с рассчитанными по модели MSM показало, что сорбция меди в тройных системах Cu –гематит–фульвокислота систематически недооценивается до 30% при использовании предположения о линейной аддитивности [20].

Другой подход для оценки вклада отдельных компонентов в сорбцию тяжелых металлов основан на химической экстракции этих компонентов из почв. Наиболее часто применяются методы

последовательного селективного экстрагирования [4, 5, 31, 35]. Как показали многочисленные исследования, используемые экстрагенты не всегда оказываются селективными в отношении заявленных форм соединений металлов [6, 39], что создает трудности в интерпретации результатов и в их практическом использовании.

Реже применяется прием удаления одного или нескольких компонентов из почвы и оценка сорбции металлов почвой до и после удаления этих компонентов. Используя прием последовательного удаления из почв, развитых на аллювии в условиях плохого дренажа с большим содержанием минералов группы смектитов, Ву с соавт. [55] попытались оценить вклад органического вещества, несиликатных соединений железа и глинистых минералов в сорбцию Cu при pH 6. Органическое вещество окисляли H_2O_2 , а несиликатные соединения удаляли из почвы по методике Мера и Джексона. Авторы пришли к выводу о том, что органическое вещество и глинистые минералы вносили основной вклад в сорбцию Cu. Сорбция меди значительно увеличивалась после удаления из почвы несиликатных соединений железа вследствие разблокировки сорбционных центров на поверхности глинистых минералов. Аналогичные выводы в отношении органического вещества получены для почв, развитых на пылеватой глине в КНР, содержащей в составе ила хлорит и каолинит [56]. В экспериментах с горизонтом Bt почвы Luvisol и горизонтом Ck почвы Pheaozem, в составе илистой фракции которых доминируют смектиты и иллит-смектиты, установлено, что в кислых почвах несиликатные соединения железа значительной роли в сорбции Cu(II) не играют, а в щелочных после обработки почвы реактивом Мера и Джексона сорбция Cu(II) заметно уменьшилась [46].

В настоящее время в практику исследований механизмов сорбции тяжелых металлов различными почвенными компонентами и оценки их вклада в общую сорбцию внедряется спектроскопия рентгеновского поглощения (X-ray absorption fine structure — XAFS). В работе Пинского с соавт. [7] для идентификации соединений тяжелых металлов в загрязненных почвах применили комбинированный подход с использованием методов последовательного фракционирования и XAFS-спектроскопии. Анализируя разные области XAFS-спектров после различных этапов фракционирования, авторы определили в составе каких соединений Cu и Zn находятся в исследованных почвах.

Однако обработка почвы различными реактивами в ряде случаев изменяет сорбционные свойства поверхности, делая доступными ранее не участвовавшие в сорбции центры, создавая новые сорбционные центры в процессе органо-минеральных взаимодействий и трансформируя ре-

шетки глинистых минералов [12, 55]. Степень влияния таких химических обработок зависит от минерального состава образцов, содержания и состава органического вещества, наличия органо-минеральных взаимодействий, прочности закрепления тяжелых металлов и др. Поэтому вопрос о возможности использования приемов последовательного удаления основных сорбентов из почвы, селективной экстракции или комбинации этих методов с другими методами для оценки вклада отдельных компонентов почвы в сорбцию тяжелых металлов должен решаться с учетом свойств исследуемых почв.

В настоящей работе сделана попытка на качественном уровне оценить вклад органического вещества, несиликатных соединений железа и глинистых минералов в сорбцию Cu(II), изучив закономерности сорбции на почве в целом и после удаления из нее органического вещества и несиликатных соединений железа, показаны ограничения подхода поэтапного экстрагирования соединений из почвы и предложен способ выражения результатов адсорбции, позволяющий сравнивать между собой образцы после разных химических обработок.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Сорбционные эксперименты проводили на образцах, отобранных из минеральных горизонтов аллювиальной дерново-глеевой почвы. Разрез заложен в пойме небольшого ручья на территории Центрального лесного государственного природного биосферного заповедника в Нелидовском районе Тверской области (56°27'54.6" N, 32°58'15.9" E). По классификации почв России 2004 г. почва относится к серогумусовым глееватым (ствол постлитогенных почв) [3], по классификации WRB 2014 г. — к реферативной группе Gleyic Umbrisols (Ruptic) [54]. Почвенный профиль состоит из горизонтов O (0–2 см), AY (2–11 см), ABg (11–24 см) и горизонта BDg, переходного к моренному суглинку, залегающему на глубине около 50 см. Дифференциация почвенного профиля по содержанию органического вещества и несиликатных соединений железа и близость минерального состава и содержания ила в различных горизонтах делает эти почвы удобным объектом для изучения адсорбции металлов различными почвенными компонентами.

В почвах определяли величину pH водной суспензии при соотношении почва (г) : вода (мл) 1 : 2.5, содержание органического углерода (C_{org}) и содержание железа в составе несиликатных соединений (Fe_{DCB}) [2].

Эксперименты по сорбции Cu(II) проводили до и после удаления из почвы органического вещества, несиликатных соединений железа и по-

сле последовательного удаления органического вещества и несиликатных соединений железа. Органическое вещество окисляли 10% H_2O_2 на водяной бане (LOIP LB-161, Россия) при 80°C до прекращения выделения углекислого газа. После этого к навеске почвы приливали дистиллированную воду и выпаривали ее на водяной бане. Процедуру выпаривания проводили 10 раз. Для удаления несиликатных соединений железа (Fe_{DCB}) почву обрабатывали дитионитом натрия в присутствии цитрата натрия по методу Мера и Джексона [2]. После обработок почву несколько раз промывали дистиллированной водой и центрифугировали суспензию 12 мин при 10000 об./мин на центрифуге Eppendorf 5804 (Германия).

Сорбционные эксперименты проводили следующим образом. Навески почвы (1.5 г) помещали в тefлоновые центрифужные пробирки объемом 50 мл и добавляли к ним по 30 мл раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией 0.02, 0.07, 0.13, 0.21 и 0.28 ммоль/л. Растворы нитрата меди готовили на фоне индифферентных электролитов 0.01 М NaNO_3 или 0.01 М NaClO_4 . Значения pH растворов нитрата меди доводили до величин, близких к таковым в нативных почвах: до 6 в горизонте АУ и до 5 в горизонтах АВg и ВDg. Для доведения pH использовали соляную или хлорную кислоты и раствор гидроксида натрия. Полученную суспензию взбалтывали на ротаторе (30 мин, 200 об/мин LS 210 LOIP, Россия) и оставляли на 24 ч. После этого суспензию центрифугировали 5 мин при 5000 об./мин. В центрифугатах измеряли величину pH, определяли удельную электропроводность и концентрацию $\text{Cu}(\text{II})$. Количество адсорбированной $\text{Cu}(\text{II})$ рассчитывали по разности между концентрациями $\text{Cu}(\text{II})$ в исходном и равновесном растворах. Все сорбционные эксперименты проводили в трехкратной повторности.

Для измерения pH использовали иономер SevenGoPro (Mettler Toledo). Удельную электропроводность определяли кондуктометром АНИОН-7025. Содержание ($\text{C}_{\text{орг}}$) — бихроматным методом со спектрофотометрическим окончанием на спектрофотометре UNICO 1201. Концентрацию $\text{Cu}(\text{II})$ в центрифугатах и Fe_{DCB} — на оптико-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Agilent 5110.

Илистую фракцию выделяли методом седиментации без предварительной химической обработки [9]. Рентгендифрактометрический анализ проводили на приборах ДРОН-3 и MiniFlex 600 Rigaku с использованием CuK_α -излучения, фильтрованного Ni. На приборе ДРОН-3 съемку проводили в режиме: напряжение на трубке 30 кВ, ток — 20 мА, диапазон измерений от 2.5° до 32° 2 θ с шагом 0.05°, время экспозиции — 10 с. Рентгендифрактометрический анализ на приборе MiniFlex600 Rigaku с высокоскоростным одномерным

детектором D/teX Ultra2 проводили с напряжением и током на трубке 40 кВ и 15 мА соответственно в диапазоне от 2.5° до 62° с шагом 0.02°. Рентгендифрактограммы получали для ориентированных препаратов в воздушно-сухом состоянии, насыщенных этиленгликолем и прокаленных при 350 и 550°C в течение 2 ч.

Содержание иллита, каолинита в сумме с хлоритом и лабильных минералов рассчитывали по изменению интенсивностей на рентгенограммах образцов до и после прокаливания при температуре 350°C по модифицированной методике Корнблума с учетом поправки на LP-фактор [9].

Площадь удельной поверхности образцов почв оценивали по сорбции молекул N_2 (чистота 99.999%) при температуре жидкого азота (77.35 К) на установке Quadrasorb SI/Kr. Калибровку объема измерительных ячеек проводили с использованием гелия марки 6.0 (99.9999%). Площадь поверхности рассчитывали по методу БЭТ по нескольким точкам изотермы в диапазоне p/p_0 от 0.05 до 0.30.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Химические свойства и минеральный состав илистой фракции. Верхний минеральный горизонт исследованной почвы имеет слабокислую реакцию среды. Вниз по профилю почвы величина pH уменьшается. Максимальное содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ наблюдается в верхнем горизонте и уменьшается с 2.8% в горизонте АУ до 1.8% в горизонте ВDg (табл. 1). Железо в составе несиликатных соединений в наибольшем количестве обнаружено в горизонтах АУ и АВg. Полученные результаты согласуются с описанными ранее для аналогичных почв [11].

Илистая фракция распределена в профиле равномерно, ее содержание во всех изученных горизонтах составляет 6% в пересчете на воздушно-сухую навеску (табл. 2). Полученные значения находятся в пределах варьирования содержания ила в аналогичных почвах, изученных ранее [10]. В верхнем горизонте АУ содержится максимальное в профиле почвы количество иллита и минимальное лабильных минералов (вермикулита и смешанослойных иллит-вермикулитовых структур). В нижележащих горизонтах содержание иллита уменьшается практически вдвое, а лабильных минералов увеличивается по сравнению с горизонтом АУ. Содержание каолинита в сумме с хлоритом оказалось близким во всех изученных горизонтах.

Результаты сорбционного эксперимента. Удельная электропроводность равновесных растворов варьировала незначительно от 1.05 до 1.13 мСм/см, что свидетельствует о постоянстве ионной силы в процессе проведения сорбции.

Таблица 1. Величины pH, содержание $C_{орг}$ и Fe_{DCB} в почве до и после удаления органического вещества и несиликатных соединений железа

Показатель	Образец без обработок	После обработки 10% H_2O_2	После обработки DCB	После последовательной обработки 10% H_2O_2 и DCB
Горизонт АУ				
pH	6.20	6.11	6.18	6.20
$C_{орг}$, %	2.80	0.71	2.41	0.31
Fe_{DCB} , ммоль/кг	65.74	55.98	Не опр.	Не опр.
Горизонт АВg				
pH	4.83	5.10	5.15	5.13
$C_{орг}$, %	1.88	0.05	1.22	0.08
Fe_{DCB} , ммоль/кг	72.58	65.02	Не опр.	Не опр.
Горизонт ВDg				
pH	4.80	4.91	5.07	5.11
$C_{орг}$, %	1.77	0.15	0.83	0.14
Fe_{DCB} , ммоль/кг	49.20	47.70	Не опр.	Не опр.

Таблица 2. Содержание и минеральный состав илистой фракции

Образец	Илистая фракция (<1 мкм), %	Содержание в составе ила, % от суммы трех компонентов		
		иллит	каолинит + хлорит	лабильные минералы
Горизонт АУ				
Без обработок	6	22	61	17
10% H ₂ O ₂	Не опр.	31	58	11
DCB	»	26	63	11
10% H ₂ O ₂ и DCB	»	30	64	6
Горизонт АВg				
Без обработок	6	13	56	31
10% H ₂ O ₂	Не опр.	27	56	17
DCB	»	19	50	31
10% H ₂ O ₂ и DCB	»	20	50	32
Горизонт BDg				
Без обработок	6	13	56	31
10% H ₂ O ₂	Не опр.	25	63	12
DCB	»	10	75	15
10% H ₂ O ₂ и DCB	»	25	72	3

В изученном диапазоне концентраций горизонт АУ сорбирует $Cu(II)$ в большем количестве и более интенсивно, чем горизонты АВg и ВDg (рис. 1, II). О более интенсивной сорбции $Cu(II)$ в верхнем горизонте свидетельствует угол наклона изотермы сорбции, а также величины коэффициента распределения K_d , рассчитанного как отношение количества сорбированной $Cu(II)$ к ее концентрации в равновесном растворе.

В горизонте АУ величины $\lg K_d$ близки к 3.5, а в нижележащих горизонтах варьируют от 2.2 до 2.5 (рис. 2).

Обработка почвы 10% H_2O_2 , проведенная с целью удаления органического вещества, привела к уменьшению сорбции $Cu(II)$ в расчете на 1 г почвы. В большей степени уменьшение сорбции произошло в горизонтах АВg и ВDg и в меньшей в го-

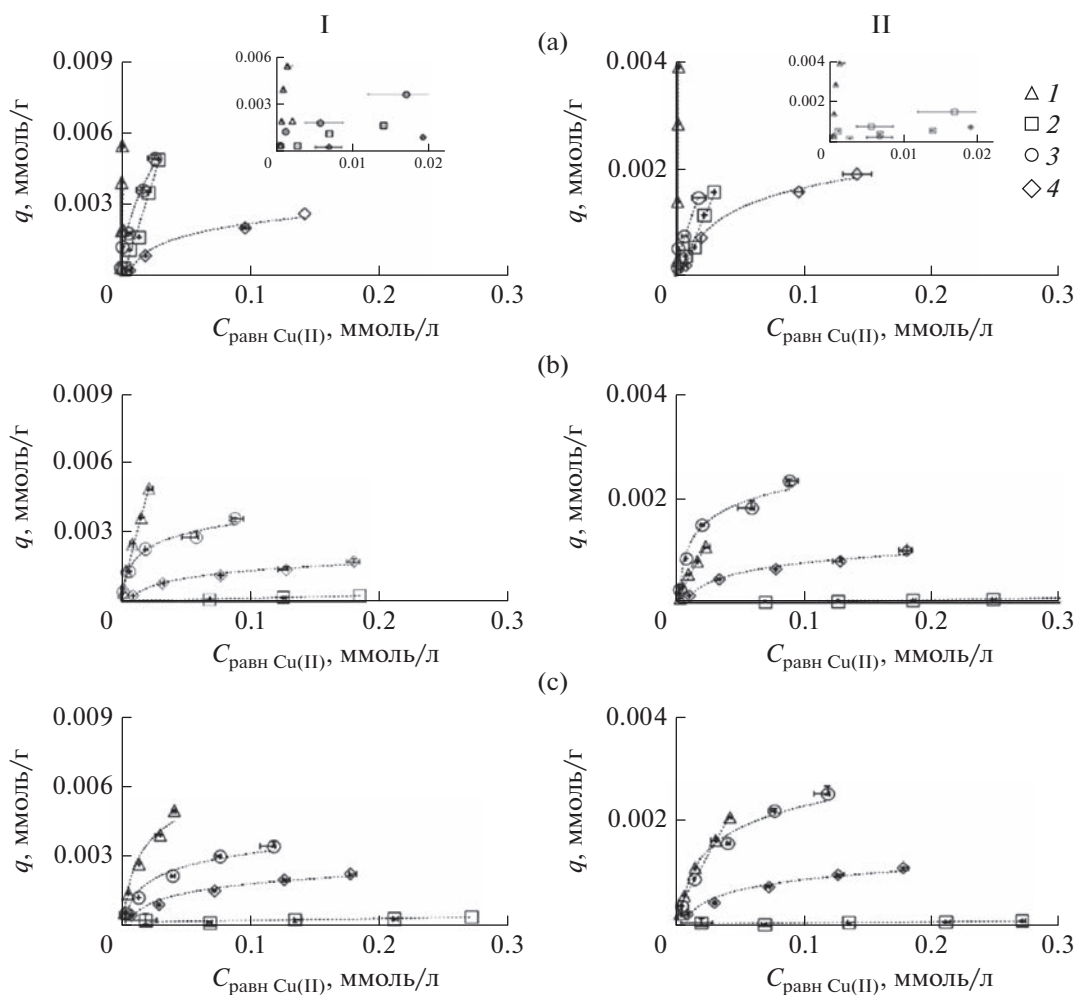


Рис. 1. Количество сорбированной Cu(II) в расчете на 1 г почвы (I) и на 1 м² поверхности (II) в горизонтах AY (a), ABg (b) и BDg (c): 1 – исходная почва, 2, 3 и 4 – почва, обработанная 10% H₂O₂, реактивом Мера и Джексона и после последовательной обработки обоими реактивами соответственно.

ризонте AY (рис. 1, Ia, Ib и Ic). Величина $\lg K_d$ также уменьшилась после обработки образцов 10% H₂O₂ во всех изученных горизонтах почв.

После обработки почвы реактивом Мера и Джексона сорбция Cu(II) в расчете на 1 г почвы уменьшилась во всех горизонтах (рис 1, Ia). В горизонте AY сорбция оказалась сопоставима с таковой после удаления органического вещества, а в двух других горизонтах после удаления несиликатных соединений железа, почва сорбировала гораздо больше Cu(II), чем почва, из которой было удалено органическое вещество. Удаление несиликатного железа во всех горизонтах привело к уменьшению величины K_d , более существенному при увеличении равновесной концентрации.

Последовательное удаление органического вещества и несиликатных соединений железа вызвало значительное уменьшение адсорбции Cu(II) в расчете на 1 г почвы в горизонте AY по

сравнению с исходной почвой. В нижележащих горизонтах после последовательной обработки H₂O₂ и реактивом Мера и Джексона почва сорбировала меньше Cu(II), чем исходная почва и обработанная только реактивом Мера и Джексона и гораздо больше, чем почва, которую обработали 10% H₂O₂. Результатом последовательных обработок стало уменьшение величины K_d во всех изученных горизонтах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Роль органического вещества, несиликатных соединений железа и глинистых минералов в адсорбции Cu(II). Изменение закономерностей сорбции Cu(II) после обработки почвы различными реагентами, описанные в предыдущем разделе, можно было бы объяснить удалением из почвы отдельных ее компонентов, которые в разной степени селективны к Cu(II). Как сказано выше, Cu(II)

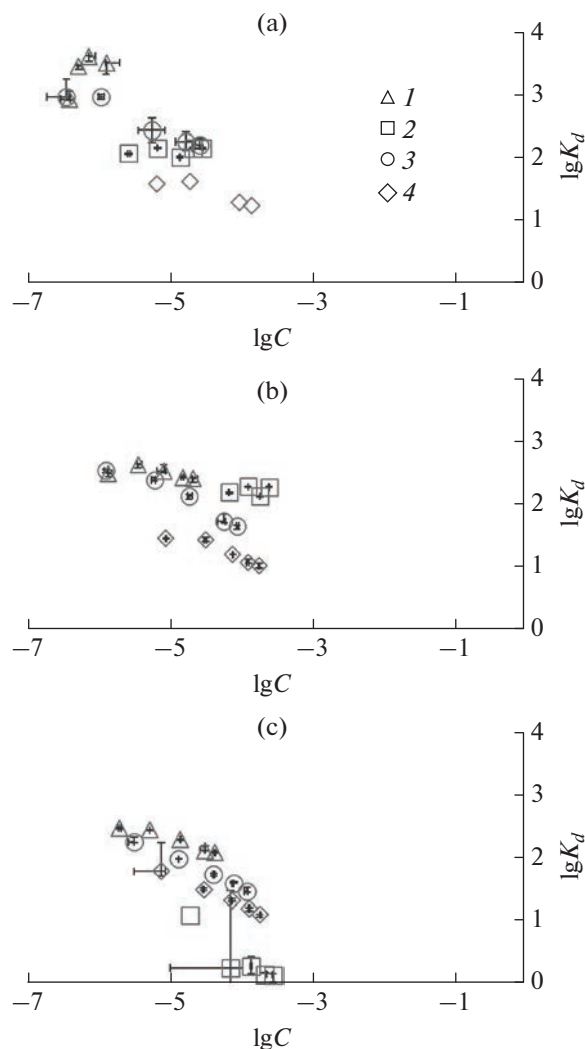


Рис. 2. Зависимость $\lg K_d$ от $\lg C_{\text{равн}}$ для горизонтов АУ (а), АВг (б) и ВДг (с): 1 – исходная почва, 2, 3 и 4 – почва, обработанная 10% H_2O_2 , реактивом Мера и Джексона и после последовательной обоими реактивами соответственно.

обладает высоким сродством к органическому веществу. Поэтому удаление органического вещества должно было привести к уменьшению адсорбции Cu(II) . Однако в горизонте АУ, содержащем 2.8% $\text{C}_{\text{орг}}$, адсорбция в расчете на единицу массы образца уменьшилась незначительно, хотя содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ в образце после его обработки 10% H_2O_2 составило всего 0.71%. В нижележащих горизонтах, изначально содержащих гораздо меньше органического вещества, обработка H_2O_2 привела к значительному уменьшению адсорбции. Выявленное несоответствие между уменьшением содержания органического вещества и уменьшением адсорбции Cu(II) после обработки образцов H_2O_2 может быть следствием не только

качественного изменения сорбционных центров, но и изменения их количества.

Поле обработки почвы H_2O_2 площадь удельной поверхности образцов во всех изученных горизонтах увеличилась. В большей степени это увеличение произошло в горизонте АУ (табл. 3). Увеличение площади удельной поверхности можно объяснить как распадом почвенных агрегатов на более мелкие после удаления органического вещества, одного из основных структурирующих компонентов в почве [22, 58], так и разблокировкой пор, занятых органическим веществом [27]. Окисление органического вещества 10% H_2O_2 привело к увеличению как объема, так и среднего размера пор.

Несиликатные соединения железа также играют важную роль в формировании почвенных агрегатов [58]. Однако эти соединения в почве присутствуют в виде тонкодисперсных фаз, как правило обладающих большой площадью удельной поверхности [14, 21, 37], поэтому их удаление может привести к уменьшению площади удельной поверхности образцов. В горизонтах АВг и Вг удаление из почвы несиликатных соединений железа привело к значительному уменьшению площади удельной поверхности по сравнению с исходной почвой. После удаления несиликатных соединений железа из горизонта АУ площадь удельной поверхности почвы возросла, по сравнению с исходной, как и в случае с обработкой 10% H_2O_2 . Полученный результат можно объяснить тем, что в вытяжку Мера и Джексона с рН 7–7.5 могло перейти какое-то количество органического вещества. Вероятно, в горизонте АУ органическое вещество, способствующее образованию агрегатов, с одной стороны, и закупоривая поры, с другой, вносит больший вклад в величину удельной поверхности, чем несиликатные соединения железа, что и приводит к увеличению площади поверхности в результате удаления последних.

Принимая во внимание различия в площади удельной поверхности образцов из разных горизонтов и ее изменение, вызванное обработками почвы 10% H_2O_2 и реактивом Мера и Джексона, для оценки роли органического вещества, несиликатных соединений железа и глинистых минералов в адсорбции Cu(II) сравнение образцов было проведено после пересчета результатов сорбции на единицу площади поверхности.

В диапазоне использованных концентраций максимальное количество Cu(II) сорбировалось горизонтом АУ и составило около 0.004 ммоль/ м^2 (рис. 1, IIa). Горизонты АВг и ВДг сорбировали меньше Cu(II) соответственно ≈ 0.001 и ≈ 0.002 ммоль/ м^2 . Так как все изученные горизонты содержат практически одинаковое количество илистой фракции, а лабильных структур в горизонтах АВг и

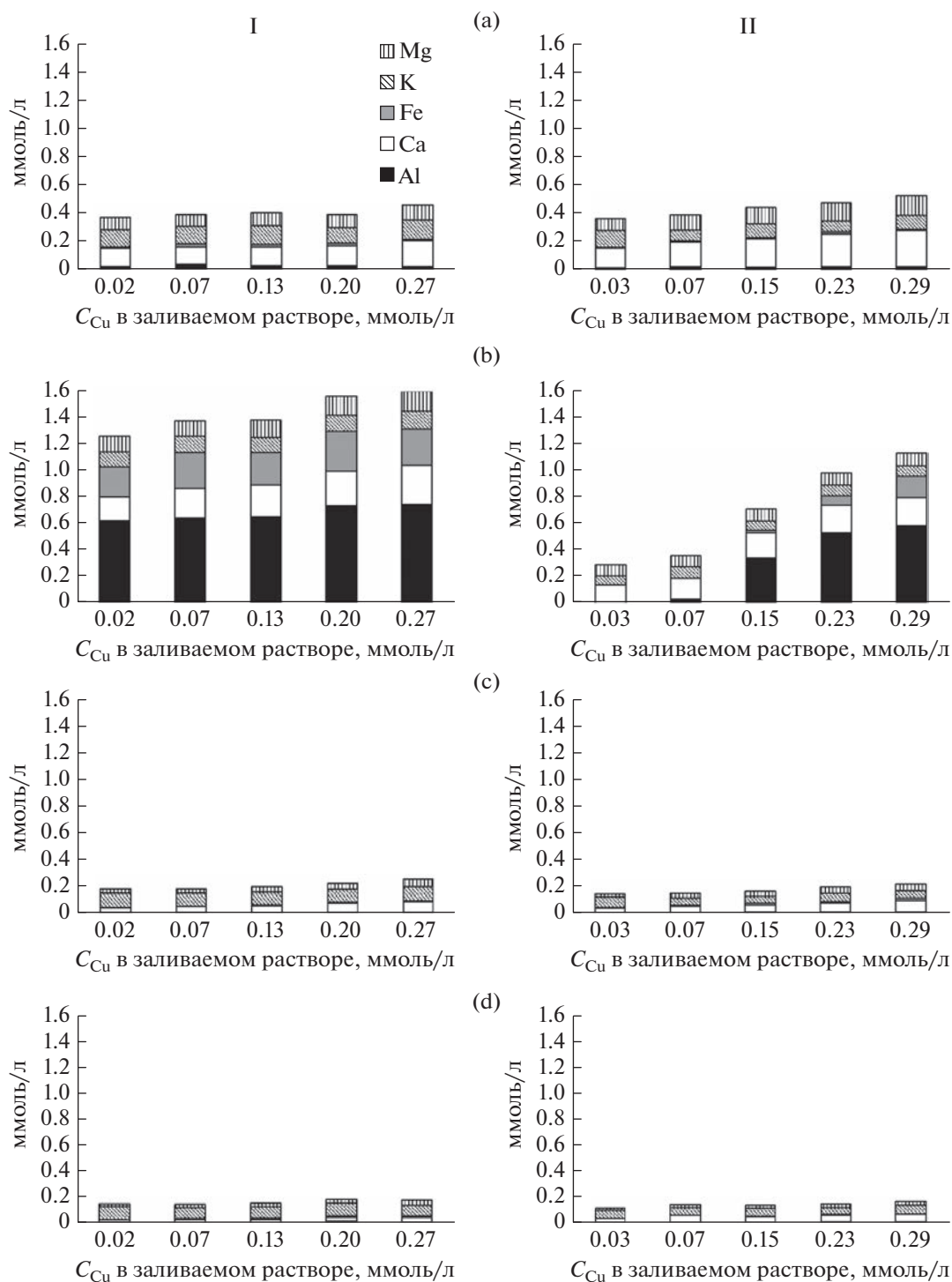


Рис. 3. Концентрация Al(III), Ca(II), Fe(II/III), K(I), Mg(II) и Cu(II) в равновесном растворе в экспериментах с образцами из горизонтов ABg (I) и BDg (II): а, б, с и d – исходная почва, после обработки 10% H_2O_2 , после обработки реактивом Мера и Джексона и почва после последовательной обработки 10% H_2O_2 и реактивом Мера и Джексона соответственно.

BDg меньше, чем горизонте АУ, можно предположить, что основной вклад в адсорбцию Cu(II) в горизонте АУ вносит органическое вещество.

После обработки горизонта АУ H_2O_2 , адсорбция Cu(II) в пересчете на 1 м² значительно умень-

шилась. Для максимальной концентрации, использованной в эксперименте, после удаления органического вещества сорбция уменьшилась в 2.5 раза. Это подтверждает предположение о том, что в горизонте АУ органическое вещество явля-

Таблица 3. Характеристика поверхности почвы до и после удаления из нее органического вещества и несиликатных соединений железа

Обработка	Площадь поверхности, м ² /г, BET*	Объем пор, см ³ /г/средний размер пор, нм, DFT**	Площадь поверхности, м ² /г, BET	Объем пор, см ³ /г/средний размер пор, нм, DFT	Площадь поверхности, м ² /г, BET	Объем пор, см ³ /г/средний размер пор, нм, DFT
	Горизонт АУ		Горизонт АВg		Горизонт BDg	
Необработанный образец	1.409	0.005/0.004	4.544	0.005/5.32	2.383	0.004/6.91
10% H ₂ O ₂	3.141	0.021/2.79	5.753	0.011/7.91	3.686	0.007/7.97
DCB	2.499	0.001/2.99	1.523	0.007/6.00	1.357	0.009/7.00
10% H ₂ O ₂ и DCB	1.286	0.0004/1.2	1.722	0.008/6.00	2.007	0.009/6.1

* BET – метод Брунауэра, Эммет Теллера. ** DFT – метод функционала плотности.

ется одним из основных компонентов, на котором находятся селективные к Cu(II) сорбционные центры. Используемая в работе схема окисления органического вещества не привела к его полному удалению из горизонта АУ. После обработки H₂O₂ в образце осталось около 25% C_{орг} от исходного. Оставшееся органическое вещество может принимать участие в сорбции Cu(II) и, скорее всего, обладает иными сорбционными возможностями, по сравнению с исходным. В экспериментах по изучению состава органического вещества почв Dystric Cambisols, закрепленного на минеральных поверхностях до и после его окисления H₂O₂ показано, что при окислении органического вещества прежде всего теряется о-алкильный С, ароматический и углерод карбоксильных групп, а твердой фазе поле окисления относительно увеличивается содержание алкильного С [30].

После удаления органического вещества почва из горизонтов АВg и BDg практически не сорбировала Cu(II) в пересчете на единицу площади поверхности. Однако в этих горизонтах органического вещества мало, и оно не должно играть решающей роли в сорбции Cu(II). Возможно, что значительное уменьшение сорбции произошло в результате конкурентных взаимодействий Cu(II) с катионами, перешедшими в жидкую фазу из образцов, обработанных 10% H₂O₂ согласно схеме, описанной выше. Высказанные предположения подтверждаются данными по составу равновесной жидкой фазы, полученными для горизонтов АВg и BDg, и объясняются следующим образом.

Обработка почвы 10% H₂O₂ особенно в первые минуты взаимодействия приводит к сильному подкислению суспензии [12], которое может вызвать как частичное растворение (оксидов)гидрок-

сидов железа и глинистых минералов, так и трансформационные изменения в последних [12, 18]. Протонирование дефектных тетраэдров в тетраэдрической сетке глинистых минералов приводит к высвобождению из тетраэдров Al, который впоследствии закрепляется в обменной форме в межслоевых пространствах трехслойных силикатов [1]. В процессе растворения октаэдрических сеток слоистых алюмосиликатов, которое происходит быстрее, чем тетраэдрических сеток [17, 19, 24], в раствор переходят ионы Fe²⁺, Mg²⁺ и Al³⁺. В связи с особенностью выбранной процедуры обработки почвы 10% H₂O₂ после окисления органического вещества и нескольких циклов промывок дистиллированной водой в фарфоровой чашке при температуре 80°C, жидкая фаза не удалялась из системы, а выпаривалась. Таким образом, продукты растворения и трансформации глинистых минералов в той или иной форме остались в твердой фазе. Оставшиеся в системе катионы частично могли закрепиться на обменных позициях. При взаимодействии почвы, обработанной H₂O₂, с раствором Cu(NO₃)₂ с pH 4.8, ионы Cu²⁺ и H⁺ могли вытеснять обменные катионы в равновесный раствор, а катионы, перешедшие в раствор в концентрациях, сопоставимых или превышающих концентрацию Cu(II), стали конкурировать с Cu(II) за сорбционные центры, адсорбируясь на обменных позициях в течение 24 ч проведения эксперимента. Результатом такой конкуренции стало значительное уменьшение сорбции Cu(II) почвой из горизонтов АВg и BDg, предварительно обработанной 10% H₂O₂. Высказанные предположения согласуются с данными по составу равновесного раствора, полученными для горизонтов АВg и BDg. Только в экспериментах с почвой, обработанной H₂O₂, в равновесном растворе на-

блюдались концентрации Al, Fe и Mg, превышающие таковые в равновесных растворах необработанной почвы и почвы, после двух других обработок. В обоих горизонтах в равновесных растворах для почв, обработанных H_2O_2 концентрация Fe(II/III) была сопоставима, а Al(III) почти в 2 раза превышала концентрацию Cu(II) в исходном растворе. Можно предположить, что именно Al(III) и Fe(II/III) в условиях проведенных экспериментов были основными конкурентами Cu(II) за сорбционные позиции.

В образцах, обработанных 10% H_2O_2 , уменьшается относительное содержание лабильных минералов. Можно предположить, что именно эти минералы, неустойчивые к кислотному воздействию, растворяются или трансформируются в первую очередь.

Поскольку Cu(II) более других катионов селективна к позициям на органическом веществе, то конкурентные взаимодействия в горизонте АУ, в котором H_2O_2 не привела к полному окислению органического вещества, в меньшей степени повлияли на сорбцию Cu(II) по сравнению с нижележащими горизонтами.

Обработки реактивом Мера и Джексона и последовательная обработка H_2O_2 и реактивом Мера и Джексона привели к значительному изменению площади поверхности и к существенному уменьшению концентрации Al(III), Ca(II) Fe(II/III), K(I), Mg(II) в равновесной жидкой фазе по сравнению с исходными образцами. Процедура удаления несиликатных соединений железа заключалась в растворении последних и частичном выведении их из системы. Поэтому обработка реактивом Мера и Джексона если и вызвала изменения в химическом составе глинистых минералов, перешедшие в жидкую фазу продукты растворения в твердой фазе либо не оставались, либо закреплялись в результате вторичных реакций в необменной форме, чему способствовали высокие значения pH на этапе добавления $NaHCO_3$ [12]. Последнее предположение хорошо согласуется с данными рентгендифрактометрического анализа. На рентгенограммах образцов, прокаленных при 350°C, видно, что после обработки илестых фракций реактивом Мера и Джексона и особенно после последовательного удаления органического вещества и несиликатных соединений железа кристаллические решетки лабильных минералов в меньшей степени сжимаются, а интенсивность отражений в интервале от 6° до 8° больше, по сравнению с исходными образцами и образцами, обработанными 10% H_2O_2 .

Описанное выше неполное сжатие кристаллической решетки глинистых минералов является результатом частичной полимеризации Al и Fe в межслоях лабильных силикатов, которое произо-

шло при повышении pH в процессе удаления несиликатного железа.

Извлечение из почвы несиликатных соединений железа приводит к удалению из нее некоторого количества органического вещества. После обработки реактивом Мера и Джексона в почве осталось 86, 65 и 47% $C_{орг}$ в горизонтах АУ, АВg и BDg соответственно. В горизонте АУ удаление несиликатных соединений железа привело к значительному уменьшению сорбции Cu(II). Учитывая, что после обработки реактивом Мера и Джексона количество сорбированной Cu(II) незначительно превышало таковое после окисления органического вещества, можно сделать вывод о том, что в данном горизонте несиликатные соединения железа вносят несколько меньший вклад в сорбцию Cu(II) по сравнению с органическим веществом.

После удаления несиликатных соединений железа из образцов, отобранных из горизонтов АВg и BDg, адсорбция Cu(II) в расчете на 1 м² поверхности не уменьшилась, как ожидалось, а увеличилась. Это увеличение в большей степени произошло при больших концентрациях исходного раствора. В точке нулевого заряда (тнз) pH_{тнз} несиликатных соединений железа варьирует от 5.8 до 9.2 [27, 28, 37]. При pH 4.8, свойственных горизонтам АВg и BDg, и при pH < 5, при котором проведен эксперимент, поверхность гидроксидов железа в значительной степени была протонирована и, вероятно, не могла играть существенной роли в сорбции Cu(II). Увеличение сорбции после обработки почвы реактивом Мера и Джексона можно объяснить разблокировкой сорбционных мест на глинистых минералах, которые на ряду с органическим веществом обеспечивают высокую сорбцию Cu(II).

После удаления органического вещества и несиликатных соединений железа основным носителем сорбционных центров для Cu(II) становятся глинистые минералы. Последовательное удаление органического вещества и несиликатных соединений железа привело к тому, что сорбция Cu(II) горизонтом АУ существенно уменьшилась и оказалась сопоставимой с таковой после окисления органического вещества. Учитывая неполное окисление органического вещества в процессе обработки горизонта АУ 10% H_2O_2 , можно заключить, что в горизонте АУ вклад глинистых минералов в сорбцию ограничивается наличием пленок соединений железа и недоокисленного вещества на поверхности глин.

После последовательного удаления органического вещества и несиликатных соединений железа интенсивность адсорбции в горизонте АВg уменьшалась, но горизонт сорбировал столько же Cu(II), сколько и исходный образец (рис 1, Пб).

Следовательно, в этом горизонте основной вклад в сорбцию Cu(II) вносят глинистые минералы.

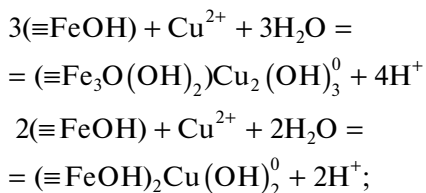
В горизонте BDg после последовательного удаления органического вещества и несиликатных соединений железа интенсивность адсорбции и количество сорбированной Cu(II) в расчете на 1 м² уменьшилось, по сравнению с исходной почвой. Исходя из того, что в горизонте BDg содержится мало органического вещества, а низкие значения pH не способствуют сорбции меди на оксидах(гидроксидах) железа, можно заключить, что основной вклад в сорбцию Cu(II) в этом горизонте, так же как в предыдущем, должны вносить глинистые минералы.

Уменьшение сорбции меди глинистыми минералами в горизонте BDg по сравнению с вышележащим горизонтом можно объяснить трансформацией глинистых минералов в процессе последовательной обработки почвы H₂O₂ и реактивом Мера и Джексона, которая в наибольшей степени затронула илистую фракцию горизонта BDg. Именно в этом горизонте последовательные обработки привели формированию фрагментов добавочной октаэдрической сетки, которые препятствуют полному сжатию решетки лабильных минералов до 1 нм после прокаливании образцов при температуре 350°C (рис. 4с, кривая 7) и наиболее значительному уменьшению содержания минералов с лабильной кристаллической решеткой. Многократно показано, что образование фрагментов добавочной октаэдрической сетки приводит к уменьшению емкости катионного обмена [13, 29, 34].

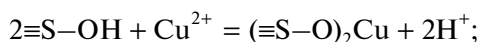
Так как в двух нижних горизонтах поверхности несиликатных соединений железа не вносят существенного вклада в сорбцию можно заключить, что основное количество доступных для Cu(II) сорбционных центров в горизонтах ABg и BDg находится на глинистых минералах.

Механизмы сорбции. В кислых почвах основным механизмом сорбции Cu(II) является ионный обмен с образованием внутри- и внешнесферных комплексов на поверхности твердой фазы. Ионный обмен с образованием внутрисферных комплексов осуществляется на поверхностях:

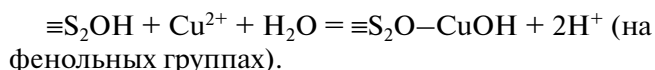
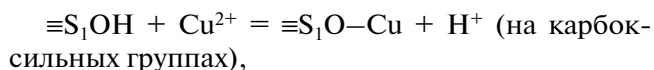
оксидов(гидроксидов) железа [16]



на силанольных и алюмоильных группах глинистых минералов [38]



в результате взаимодействия с кислородсодержащими функциональными группами органического вещества [42]:



Все перечисленные реакции сопровождаются подкислением среды. Обменные реакции с образованием внешнесферных комплексов в основном происходят за счет ионного обмена с насыщенными глинистыми минералами катионами, локализованными на планарных поверхностях и в межслоевых пространствах. Такие обменные реакции приводят к подкислению среды только в том случае, если Cu(II) замещает протон, или гидроксокомплексы алюминия или железа.

Для почвы в целом уменьшение pH в процессе сорбции Cu(II) в большей степени наблюдается в верхнем горизонте AY. Как показано выше в этом горизонте органическое вещество вносит основной вклад в сорбцию меди. Значительное уменьшение pH можно объяснить образованием комплексов Cu(II) с карбоксильными группами органического вещества и выделением H⁺ в равновесный раствор. После удаления органического вещества, значения pH в результате сорбции Cu(II) уменьшаются незначительно, что может свидетельствовать о разблокировке сорбционных центров на глинистых минералах и адсорбции ионов меди в результате обмена с компенсирующими заряд минералов катионами. Удаление несиликатных соединений железа привело к уменьшению pH равновесных растворов. Возможно, сильному уменьшению pH способствовало относительное увеличение доли сорбционных центров на органическом веществе. Плотность сорбционных мест на органическом веществе может быть больше, чем на поверхности (окси-)гидроксидов железа. В эксперименте по сорбции Cu органоминеральными комплексами, состоящими из (окси-)гидроксидов железа и гуминовой кислоты в диапазоне значений pH от 3 до 8 ед. показано, что карбоксильные группы органического вещества вносили существенный вклад в сорбцию Cu. При этом плотность всех типов сорбционных центров на гетите составляла 6.15 центров/нм², на ферригидрите — 7.2 центров/нм², а на гуминовой кислоте — около 10 центров/нм² [21].

После удаления из горизонта AY органического вещества и несиликатных соединений железа величина pH практически не изменяется во всем диапазоне исходных концентраций нитрата меди, что также свидетельствует о преимущественном протекании обменных реакций на сорбционных центрах минералов с постоянным зарядом. Реакции комплексообразования на силанольных

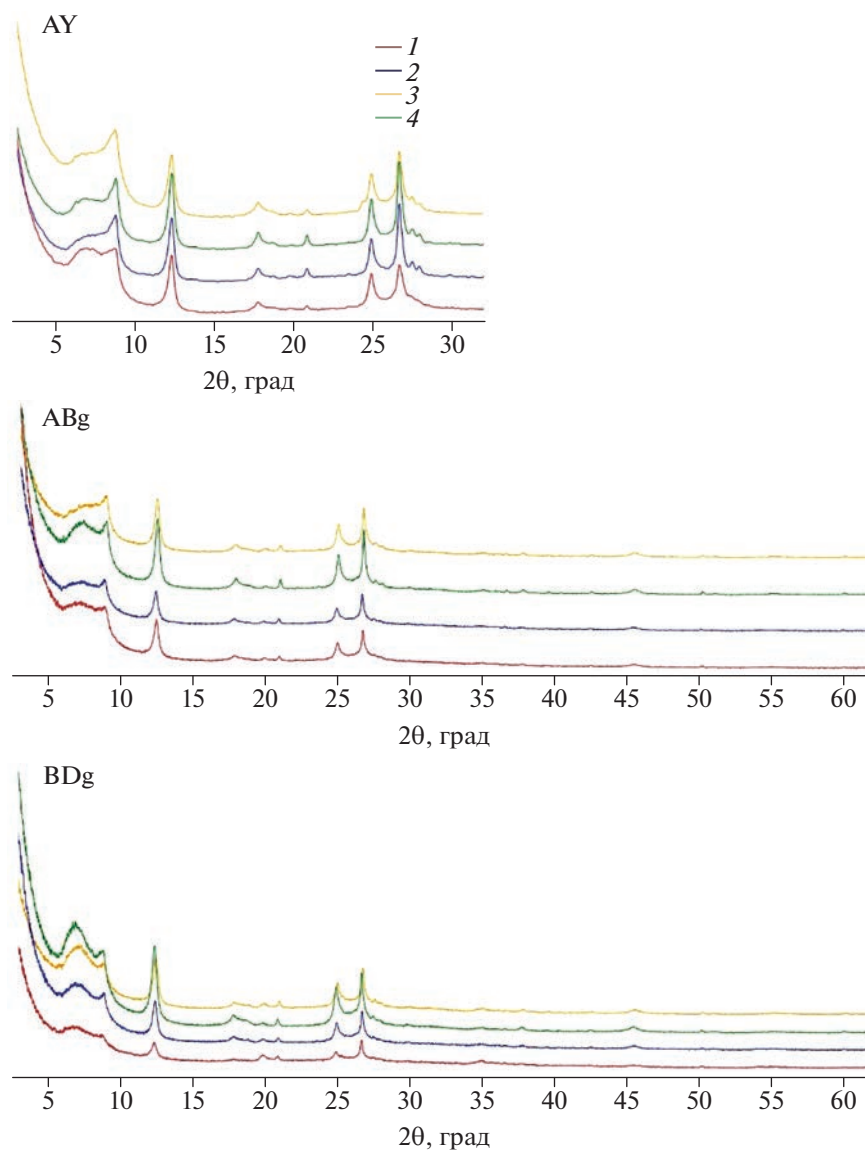


Рис. 4. Рентгендифрактограммы илистых фракций, прокаленных при 350°C. 1 – необработанный образец, 2–4 – образцы обработанные H_2O_2 , реактивом Мера и Джексона и после последовательной обработки H_2O_2 и реактивом Мера и Джексона.

и алюмоиных группировках исключать нельзя, но, учитывая величины рН, их вклад в сорбцию незначительный, и его трудно вычлениить на фоне высокого содержания органического вещества в образце в целом и его неполного удаления после обработок. Сделанные выводы подтверждаются величинами IgK_d после обработки H_2O_2 , которые практически не зависят от $IgC_{равн}$.

В нижележащих горизонтах величина равновесных значений рН в экспериментах с почвой в целом уменьшается с ростом исходной концентрации растворов, но не так значительно, как в вышележащем горизонте. Как было показано выше, в горизонтах АВg и BDg основной вклад в

сорбцию меди вносят глинистые минералы. Незначительное уменьшение рН можно объяснить образованием внутрисферных комплексов на силанольных и алюмоиных группировках и частично на органическом веществе, которое в этих горизонтах содержится в небольших количествах. После удаления органического вещества и несиликатных соединений железа незначительное уменьшение рН происходит при малых концентрациях исходного раствора и практически не изменяется при увеличении исходных концентраций. Уменьшение рН при малых концентрациях исходного раствора можно объяснить адсорбцией $Cu(II)$ на силанольных и алюмоиных группах глини, а в области более высоких концентраций

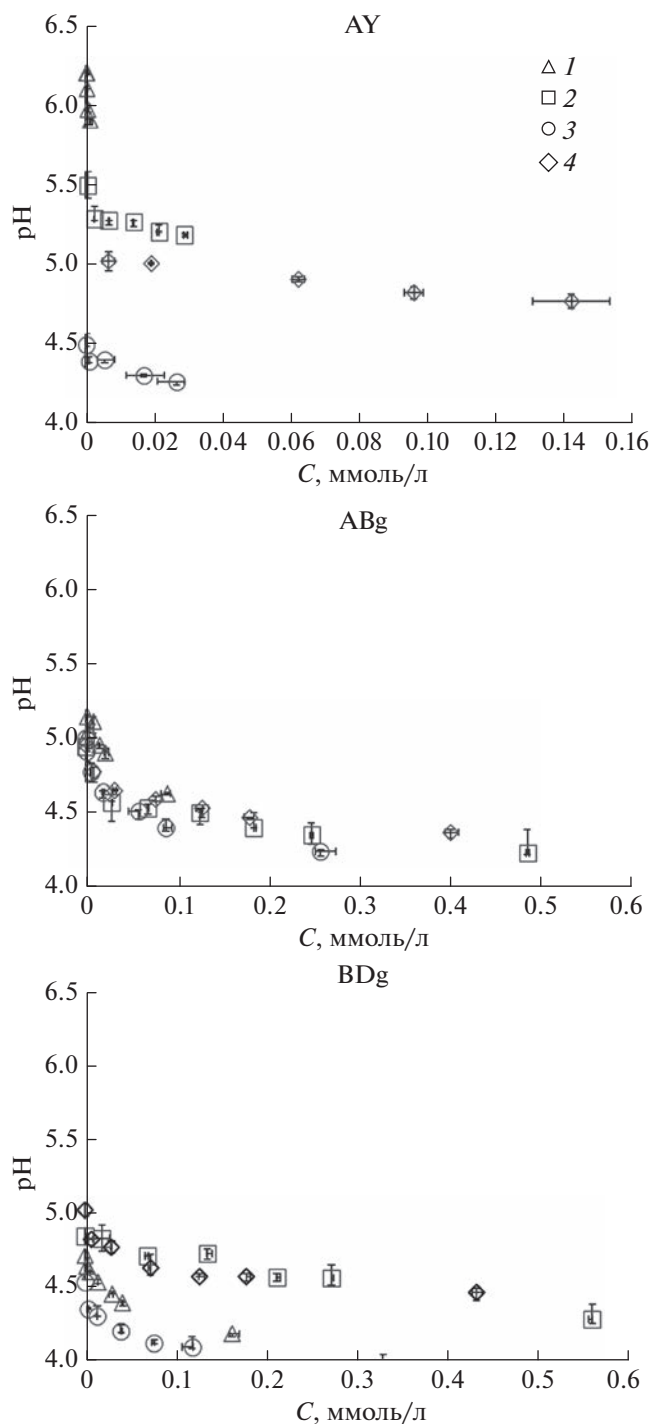


Рис. 5. Зависимость величины pH равновесных растворов от исходной концентрации $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. 1 – исходная почва, 2, 3 и 4 – почва, обработанная 10% H_2O_2 , реактивом Мера и Джексона и после последовательной обоеими реактивами соответственно.

основным механизмом сорбции $\text{Cu}(\text{II})$ является ионный обмен с компенсирующими заряд кристаллических решеток минералами. Наличие разнородных сорбционных центров в этих образцах подтверждается зависимостью $\lg K_d$ от $\lg C_{\text{равн}}$.

Использованный в работе прием последовательного удаления из почвы компонентов, способных сорбировать $\text{Cu}(\text{II})$, не позволяет сделать вывод об аддитивности сорбции или о ее отсутствии, так как в процессе химических обработок изменяется качественный и количественный состав сорбционных центров, но позволяет на качественном уровне оценить роль отдельных компонентов почвы и продуктов их взаимодействия (органо-минеральные комплексы) в сорбции и уточнить механизмы адсорбции $\text{Cu}(\text{II})$ почвами. Выражение результатов адсорбции не на единицу веса, а на единицу площади внешней поверхности для образцов, не содержащих большого количества минералов смектитовой группы, позволяет исключить фактор количества сорбционных центров и делает возможным сравнение образцов с разной удельной поверхностью, в том числе после различных химических обработок с целью установления механизмов и параметров адсорбции.

Удаление органического вещества и несиликатных соединений железа является обязательной процедурой пробоподготовки образцов для рентгеноструктурного анализа минералов. Из наших экспериментов следует, что эти процедуры, использованные для анализа минерального состава илстых фракций почв, могут привести к трансформации глинистых минералов и к получению искусственно-созданных фаз в исследуемых образцах.

ВЫВОДЫ

1. В изученных почвах основными компонентами, способными сорбировать $\text{Cu}(\text{II})$, являются органическое вещество, глинистые минералы и несиликатные соединения железа. Вклад в адсорбцию каждого из компонентов определяется как способностью к образованию поверхностных внутрисферных комплексов, так и доступностью сорбционных центров в местах локализации постоянного заряда глинистых минералов.

2. В горизонте АУ, содержащем 2.8% $C_{\text{орг}}$, основными компонентами, сорбирующими $\text{Cu}(\text{II})$, являются органическое вещество и несиликатные соединения железа. Вклад глинистых минералов в адсорбцию $\text{Cu}(\text{II})$ в этом горизонте ограничивается блокировкой сорбционных позиций органическим веществом и несиликатными соединениями железа.

3. В горизонтах АВг и ВДг основной вклад в сорбцию $\text{Cu}(\text{II})$ в условиях проведения эксперимента вносят глинистые минералы. Низкие значения pH этих горизонтов ограничивают адсорбцию меди на поверхности оксидов(гидроксидов) железа. Вклад в сорбцию органического вещества

не существенен из-за малого содержания $C_{\text{орг}}$ и небольших значений pH.

4. Горизонт АУ в целом характеризуется однородными сорбционными центрами, в основном, находящимися на органическом веществе. В нижележащих горизонтах разнородность сорбционных центров увеличивается по сравнению с горизонтом АУ, что связано с уменьшением содержания органического вещества и возрастом роли глинистых минералов в адсорбции Cu(II) .

5. Основным механизмом адсорбции Cu(II) в горизонте АУ является ионный обмен с H^+ на функциональных группах органического вещества и поверхностных гидроксильных несиликатных соединений железа. В нижележащих горизонтах Cu(II) в основном сорбируется в результате ионного обмена с катионами, компенсирующими постоянный заряд кристаллических решеток глинистых минералов.

6. Обработка почвы 10% H_2O_2 и реактивом Мера и Джексона приводит к уменьшению площади поверхности, качества и количества сорбционных центров, к трансформации кристаллических решеток глинистых минералов. Эти изменения должны учитываться при оценке вклада компонентов почвы в сорбцию ионов металлов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 1210408000154-8).

Определение минерального состава илистой фракции проведено на дифрактометре MiniFlex 600 Rigaku, приобретенном МГУ им. М.В. Ломоносова в рамках федерального проекта “Развитие передовой инфраструктуры для проведения исследований и разработок в Российской Федерации” национального проекта “Наука” № АМ.6-пр.

Исследование выполнено при поддержке Междисциплинарной научно-образовательной школы МГУ им. М.В. Ломоносова “Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев Н.Г., Овчаренко Ф.Д. Химия поверхности кислых форм природных слоистых силикатов // Успехи химии. 1977. Т. XLVI. Вып. 8. С. 1488–1511.
2. Воробьева Л.А. Химический анализ почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. 272 с.
3. Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 2004. 343 с.

4. Пампура Т.В., Пинский Д.Л., Остроумов В.Г., Гершевич В.Д., Башкин В.Н. Экспериментальное изучение буферности чернозема при загрязнении медью и цинком // Почвоведение. 1993. № 2. С. 104–111.
5. Переломов Л.В., Пинский Д.Л. Формы Мп, РЬ и Zn в серых лесных почвах Среднерусской возвышенности // Почвоведение. 2003. № 6. 682–691.
6. Пинский Д.Л. Современные представления о механизмах поглощения тяжелых металлов почвами // Эволюция, функционирование и экологическая роль почв как компонента биосферы. Пушкино, 2020. С. 55–64.
7. Пинский Д.Л., Минкина Т.М., Бауэр Т.В., Невидомская Д.Г., Шуваева В.А., Манджиева С.С., Цицуашвили В.С., Бурачевская М.В., Чаплыгин В.А., Барахов А.В., Велигжанин А.А., Светогоров Р.Д., Храмов Е.В., Иовчева А.Д. Идентификация соединений тяжелых металлов в техногенно преобразованных почвах методами последовательного фракционирования, XAFS-спектроскопии и XRD порошковой дифракции // Почвоведение. 2022. № 5. С. 600–614.
8. Симонов Г.А. Содержание и минералогический состав коллоидной и предколлоидной фракций в зональном ряду почв Европейской России // Почвоведение. 2003. № 6. С. 722–732.
9. Соколова Т.А., Дронова Т.Я., Толпешта И.И. Глинистые минералы в почвах. Тула, 2005. 336 с.
10. Соколова Т.А., Толпешта И.И., Русакова Е.С., Максимова Ю.Г. Глинистые минералы в почвах пойм ручьев в ненарушенных ландшафтах южной тайги (на примере почв ЦЛГПБЗ) // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 2013. № 4. С. 11–20.
11. Соколова Т.А., Толпешта И.И., Русакова Е.С. Вклад отдельных реакций в формирование кислотно-основной буферности почв пойм ручьев (центрально-лесной государственный заповедник) // Почвоведение. 2016. № 4. С. 434–447.
12. Соколова Т.А., Толпешта И.И., Изосимова Ю.Г., Умнова В.А., Лашуков П.В. Влияние обработок перекисью водорода и реактивом Мера и Джексона на дифракционные спектры илистых фракций. // Почвоведение. 2017. № 12. С. 1447–1456. <https://doi.org/10.7868/S0032180X17120103>
13. Толпешта И.И., Соколова Т.А., Воробьева А.А., Изосимова Ю.Г. Трансформация триоктаэдрической слюды в верхнем минеральном горизонте подзолистой почвы по результатам двухлетнего полевого эксперимента // Почвоведение. 2018. № 7. С. 868–881. <https://doi.org/10.1134/S0032180X18070134>
14. Borggaard O. Effect of Surface Area and Mineralogy of Iron Oxides on Their Surface Charge and Anion-Adsorption Properties // Clays and Clay Minerals. 1983. V. 31. № 3. P. 230–232.
15. Boyd S.A., Sommers L.E., Nelson D.W., West D.X. Copper(II) binding by humic acid extracted from sewage sludge: an electron spin resonance study // Soil Sci. Soc. Am. J. 1983. V. 47. P. 43–46.
16. Bradl H.B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents // J. Colloid Interface Sci. 2004. V. 277. P. 1–18.
17. Bray A.W., Oelkers E.H., Bonneville S., Wolff-Boennisch D., Potts N.J., Fones G., Benning L.G. The effect of pH, grain size, and organic ligands on biotite weathering

- rates // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2015. V. 164. P. 127–145.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.04.048>
18. *Brewster G.R.* Effect of chemical pretreatment on x-ray powder diffraction characteristics of clay minerals derived from volcanic ash // *Clays and Clay Minerals*. 1980. V. 28. № 4. P. 303–310.
 19. *Cappelli C., Yokoyama S., Cama J., Huertas F.J.* Montmorillonite dissolution kinetics: Experimental and reactive transport modeling interpretation // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2018. V. 227. P. 96–122.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.01.039>
 20. *Christl I., Milne C.J., Kinniburgh D.G., Kretzschmar R.* Relating Ion Binding by Fulvic and Humic Acids to Chemical Composition and Molecular Size. 2. Metal Binding // *Environ. Sci. Technol.* 2001. 35. P. 2512–2517.
 21. *Fariña A.O., Peacock C.L., Fiol S., Antelo J., Carvin B.* A universal adsorption behaviour for Cu uptake by iron (hydr)oxide organomineral composites // *Chem. Geology*. 2018. V. 479. P. 22–35.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.12.022>
 22. *Feller C., Schouller E., Thomas F., Rouiller J., Herbillion A.J.* N₂-BET specific surface areas of some low activity clay soils and their relationships with secondary constituents and organic matter contents // *Soil Science*. 1992. V. 153. № 4. P. 293–299.
 23. *González Costa J.J., Reigosa M.J., Matías J.M., Covelo E.F.* Soil Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn sorption and retention models using SVM: Variable selection and competitive model // *Sci. Total Environ.* 2017. V. 593–594. P. 508–522.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.195>
 24. *Hamer M., Graham R.C., Amrhein C., Bozhilov K.N.* Dissolution of Ripidolite (Mg, Fe-Chlorite) in Organic and Inorganic Acid Solutions // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2003. V. 67. P. 654–661.
 25. *Heidmann I., Christl I., Kretzschmar R.* Sorption of Cu and Pb to kaolinite–fulvic acid colloids: Assessment of sorbent interactions // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2005. V. 69. № 7. P. 1675–1686.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.10.002>
 26. *Hizal J., Apak R.* Modeling of copper(II) and lead(II) adsorption on kaolinite-based clay minerals individually and in the presence of humic acid // *J. Colloid Interface Sci.* 2006. V. 295. P. 1–13.
 27. *Kaiser K., Guggenberger G.* Mineral surface and soil organic matter // *Eur. J. Soil Sci.* 2003. V. 54. P. 219–236.
 28. *Ko I., Kim J.Y., Kim K.W.* Adsorption properties of soil humic and fulvic acids by hematite // *Chem. Speciation Bioavailability*. 2005. V. 17(2). P. 41–48.
<https://doi.org/10.3184/095422905782774928>
 29. *Lanson B., Ferrage E., Hubert F., Prêt D., Mareschal L., Turpault M.P., Ranger J.* Experimental aluminization of vermiculite interlayers: An X-ray diffraction perspective on crystal chemistry and structural mechanisms // *Geoderma*. 2015. V. 249–250. P. 28–39.
 30. *Leifeld J., Kogel-Knabner I.* Organic carbon and nitrogen in fine soil fractions after treatment with hydrogen peroxide // *Soil Biol. Biochem.* 2001. V. 33. P. 2155–2158.
 31. *Leermakers M., Mbacho B.E., Husson A., Lagneau V., Descostes M.* An alternative sequential extraction scheme for the determination of trace elements in ferrihydrite rich sediments // *Talanta*. 2019. V. 199. P. 80–88.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.02.0531>
 32. *Li J., Weng L., Deng Y., Ma J., Chen Y., Li Y.* NOM-mineral interaction: Significance for speciation of cations and anions // *Sci. Total Environ.* 2022. V. 820. 153259.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153259>
 33. *Mandzhieva S., Minkina T., Pinskiy D., Bauer T., Sushkova S.* The role of soil's particle-size fractions in the adsorption of heavy metals // *Eurasian J. Soil Sci.* 2014. V. 3. P. 197–205.
 34. *Meunier A.* Soil Hydroxy-Interlayered Minerals: a re-Interpretation of their crystallochemical Properties // *Clays Clay Minerals*. 2007. V. 55. № 4. P. 380–388.
 35. *Minkina T., Nevidomskaya D., Burachevskaya M., Bauer T., Shuvaeva V., Soldatov A., Mandzhieva S., Zubavichus Y.* Possibilities of chemical fractionation and X-ray spectral analysis in estimating the speciation of Cu²⁺ with soil solid-phase components // *Appl. Geochem.* 2019. V. 102. P. 55–63.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.01.005>
 36. *Moon E.M., Peacock C.L.* Adsorption of Cu(II) to ferrihydrite and ferrihydrite–bacteria composites: Importance of the carboxyl group for Cu mobility in natural environments // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2012. V. 92. P. 203–219.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.06.012>
 37. *Osei B.A., Singh B.* Effect of selective removal of organic matter and iron oxides on the specific surface areas of some tropical soil clays // *Ghana J. Agricultural Sci.* 2000. V. 33. № 1. P. 55–61.
 38. *Peacock C.L., Sherman D.M.* Copper(II) sorption onto goethite, hematite and lepidocrocite: A surface complexation model based on ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2004. V. 68. № 12. P. 2623–2637.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.11.030>
 39. *Picard F., Chaouki J.* Selective extraction of heavy metals from two real calcium-rich contaminated soils by a modified NTA // *J. Hazardous Mater.* 2016. V. 318. P. 48–53.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.06.046>
 40. *Qi Y., Zhu J., Fu Q., Hu H., Huang Q.* Sorption of Cu by humic acid from the decomposition of rice straw in the absence and presence of clay minerals // *J. Environ. Management*. 2017. V. 200. P. 304–311.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.05.087>
 41. *Qu C., Chen W., Hu X., Cai P., Chen C., Yu X.-Y., Huang Q.* Heavy metal behaviour at mineral-organic interfaces: Mechanisms, modelling and influence factors // *Environ. Int.* 2019. V. 131. 104995.
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.104995>
 42. *Ravat C., Dumonceau J., Montel-Rivera F.* Acid/base and Cu(II) binding properties of natural organic matter extracted from wheat bran: modeling by the surface complexation model // *Wat. Res.* 2000. V. 34. № 4. P. 1327–1339.
 43. *Rennert T., Rabus W., Rinklebe J.* Modelling the concentrations of dissolved contaminants (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) in floodplain soils // *Environ. Geochem. Health*. 2017. V. 39. P. 331–344.
<https://doi.org/10.1007/s10653-016-9859-4>
 44. *Schmid M.W., Kogel-Knabner I.* Organic matter in particle-size fractions from A and B horizons of a Haplic Alisol // *Eur. J. Soil Sci.* 2002. V. 53. P. 383–391.

45. Seda N.N., Koenigsmark F., Vadas T.M. Sorption and coprecipitation of copper to ferrihydrite and humic acid organomineral complexes and controls on copper availability // *Chemosphere*. 2016. V. 147. P. 272–278. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.106>
46. Sipos P., Kis V.K., Balazs R., Toth A., Nemeth T. Effect of pedogenic iron-oxyhydroxide removal on the metal sorption by soil clay minerals // *J. Soils Sediments*. 2021. V. 21. P. 1785–1799. <https://doi.org/10.1007/s11368-021-02899-x>
47. Sipos P., Németh T., Kis V.K., Mohai I. Sorption of copper, zinc and lead on soil mineral phases // *Chemosphere*. 2008. V. 73. P. 461–469. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.046>
48. Sposito G., Holtzclaw K.M., LeVesque-Madore C.S. Cupric ion complexation by fulvic acid extracted from sewage sludge–soil mixtures // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1979. V. 43. P. 1148–1155.
49. Strawn D.G., Baker L.L. Molecular characterization of copper in soils using X-ray absorption spectroscopy // *Environ. Poll.* 2009. V. 157(10). P. 2813–2821. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.04.018>
50. Strawn D., Palmer N.E., Furnace L.J., Goodell C., Amonette J.E., Kukkadapu R.K. Copper sorption mechanisms on smectites // *Clays and Clay Minerals*. 2004. V. 52. № 3. P. 321–333. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2004.0520307>
51. Tipping E. Humic ion-binding model VI: an improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. // *Aquat. Geochem.* 1998. V. 4. P. 3–48.
52. Weng L., Riemsdijk W., Hiemstra T. Cu²⁺ and Ca²⁺ adsorption to goethite in the presence of fulvic acids // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2008. V. 72. P. 5857–5870. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.09.015>
53. Weng L., Temminghoff E.J.M., Riemsdijk W. Contribution of individual sorbents to the control of heavy metal activity in sandy soil // *Environ. Sci. Technol.* 2001. V. 35. P. 4436–4443.
54. World reference base for soil resources 2014. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. Food and Agricultural Organization of the United Nations. Rome, 2014. 182 p.
55. Wu, Laird D.A., Thompson M.L. et al. Sorption and desorption of copper on soil clay components // *J. Environ. Qual.* 1999. V. 28. P. 334–338.
56. Xie S., Wen Z., Zhan H., Jin M. An Experimental Study on the Adsorption and Desorption of Cu(II) in Silty Clay // *Hindawi Geofluids*. 2018. P. 3610921. <https://doi.org/10.1155/2018/3610921>
57. Xu J., Tan W., Xiong J., Wang M., Fang L., Loopal L.L. Copper binding to soil fulvic and humic acids: NICA-Donnan modeling and conditional affinity spectra // *J. Colloid Interface Sci.* 2016. V. 473. P. 141–151. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.03.066>
58. Xue B., Huang L., Huang Y., Zhou F., Li F., Kubar K.A., Li X., Lu J., Zhu J. Roles of soil organic carbon and iron oxides on aggregate formation and stability in two paddy soils. // *Soil Till. Res.* 2019. V. 187. P. 161–171. <https://doi.org/10.1016/j.still.2018.12.010>
59. Zhuang J., Yu G.-R. Effects of surface coatings on electrochemical properties and contaminant sorption of clay minerals // *Chemosphere*. 2002. V. 49. P. 619–628. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.08.005>

Qualitative Assessment of the Contribution of Various Components to Cu(II) Adsorption by Alluvial Soddy-Gley Soil

M. I. Pyatova¹, I. I. Tolpeshta¹*, Yu. G. Izosimova¹, M. M. Karpukhin¹, and N. Yu. Barsova¹

¹Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: itolp@soil.msu.ru

Using the method of sequential removal of various types of sorption surfaces, a qualitative assessment of the contribution of organic matter, non-silicate iron compounds, and clay minerals to the adsorption of Cu(II) by alluvial soddy-gley soil was carried out under the conditions of laboratory equilibrium experiments. It has been established that the contribution of each of the components is determined both by the ability to form surface inner-sphere complexes at pH-dependent positions, and by the availability of sorption centers in the places of localization of a constant charge of clay minerals. In the AY horizon, the main components sorbing Cu(II) are organic matter and nonsilicate iron compounds, while in the ABg and BDg horizons, clay minerals make the main contribution to Cu(II) adsorption under the experimental conditions. The main mechanism of Cu(II) adsorption in the AY horizon is ion exchange with H⁺ on functional groups of organic matter and surface hydroxyls of nonsilicate iron compounds. In the underlying horizons, Cu(II) is mainly sorbed as a result of ion exchange with cations that compensate for the constant charge of the crystal lattices of clay minerals. Soil treatment with 10% H₂O₂ and the Mehra-Jackson reagent leads to a change in the surface area, quality and quantity of sorption centers, and to the transformation of the crystal lattices of clay minerals. These changes should be taken into account when assessing the contribution of soil components to the sorption of metal ions.

Keywords: adsorption mechanisms, heavy metals, soil, ion exchange, surface complexes, hydrogen peroxide, dithionite-citrate-bicarbonate, Gleyic Umbrisols (Ruptic)