

УДК 631.416

doi: 10.17238/issn2227-6572.2016.1.80

КОНОВАЛОВА Ольга Николаевна

Институт естественных наук и технологий

Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова

адрес: 163002, г. Архангельск, наб. Северной Двины, д. 17; e-mail: olga-repnicya@rambler.ru

ПОПОВА Людмила Федоровна

Институт естественных наук и технологий

Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова

адрес: 163002, г. Архангельск, наб. Северной Двины, д. 17; e-mail: ludap9857@mail.ru, lf.popova@agtu.ru

ШПЫНОВА Алина Ананьевна

Институт естественных наук и технологий

Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова

адрес: 163002, г. Архангельск, наб. Северной Двины, д. 17; e-mail: ashynova@mail.ru

МЕХАНИЗМЫ ЗАКРЕПЛЕНИЯ МЕДИ ТЕХНОГЕННО ИЗМЕНЕННЫМИ ПОЧВАМИ г. АРХАНГЕЛЬСКА

К числу важнейших процессов, контролирующих миграционную способность тяжелых металлов (ТМ), относятся процессы адсорбции и трансформации, изучение которых позволяет оценивать экологическое состояние почвенного покрова и разрабатывать мероприятия по снижению последствий загрязнения. В статье проанализированы результаты исследования процессов адсорбции меди городскими почвами, сопровождающихся трансформацией подвижных форм ТМ. Сделана попытка представить результат поглощения ТМ почвами природного, селитебного и промышленного ландшафтов г. Архангельска в различных химических соединениях в виде изотермы адсорбции. Установлено, что при адсорбции меди система «почва–раствор» природных почв приходит в равновесие быстрее, чем городских. Скорость поглощения меди в период времени 0–90 мин выше в 5–100 раз, чем в последующие 90–390 мин взаимодействия почвы с раствором, наблюдается уменьшение равновесной концентрации катионов меди в растворе. При адсорбции ТМ почвами выявлено снижение кислотности растворов: почвы селитебного ландшафта характеризуются плавным уменьшением pH, в почвах природного и промышленного ландшафтов снижение pH происходит в несколько этапов. В почвах природного и селитебного ландшафтов в результате адсорбции наблюдается увеличение содержания непрочных соединений меди за счет роста содержания подвижных комплексных соединений ТМ с органическим веществом. В почвах промышленного ландшафта, наоборот, установлено увеличение концентрации прочных соединений ТМ за счет уменьшения содержания обменных форм, непрочных специфически сорбированных форм меди. Для исследуемых почв адсорбция меди протекает по механизму катионного обмена и описывается линейной изотермой адсорбции, установлена высокая степень зависимости емкости поглощения твердой

фазы от концентрации металла в растворе. Исследование взаимосвязи процессов адсорбции и трансформации на примере меди позволяет подробно изучить механизмы закрепления тяжелых металлов в почве.

Ключевые слова: городские почвы, реплантоземы, урболандшафты, загрязнение тяжелыми металлами, подвижные формы тяжелых металлов, адсорбция меди, изотермы Ленгмюра.

Медь является важным микроэлементом, участвующим в биохимических процессах. С другой стороны, это тяжелый металл, высокотоксичный техногенный поллютант экосистемы (второй класс опасности) [1–5]. Для оценки экологического состояния почвенного покрова большое значение имеет не столько валовое содержание тяжелых металлов, сколько концентрация их подвижных непрочно связанных и прочно связанных соединений (ПС) [5–7].

Механизмы связывания тяжелых металлов (ТМ) в почве многообразны. В почвенных растворах они находятся в двух фазах – твердой и жидкой. Большая часть ТМ находится в твердой фазе и образует различные группы соединений. Одним из наиболее важных процессов является миграция микроэлементов в жидкой фазе, т. к. большинство металлов попадает в почву в форме растворимых соединений или в виде суспензий и фактически все взаимодействия между металлами и компонентами почвы происходят на границе жидкой и твердой фаз. Металлы могут находиться в почвах в виде самостоятельных твердофазных соединений (оксиды, карбонаты, фосфаты, сульфиды и др.), образовывать отдельные твердые фазы осадков, адсорбированные основными почвенными компонентами (минералами, гумусом, оксидами железа, марганца и алюминия) [8].

Процессы адсорбции и трансформации относятся к числу важнейших, определяющих миграционную способность ТМ в почве, поэтому их изучение на различных уровнях техногенного воздействия – серьезная задача почвенной экологии, имеющая научную и практическую важность. Ее решение позволит оценить и спрогнозировать экологическое со-

стояние почвенного покрова, разработать мероприятия по уменьшению или ликвидации токсикологических последствий загрязнения [4, 5].

Цель исследования – изучить основные механизмы закрепления меди техногенно измененными почвами г. Архангельска.

Материалы и методы. Для проведения исследований были взяты образцы городских почв-реплантоземов (слой 0–20 см) с двух техногенно измененных ландшафтов г. Архангельска (селитебного и промышленного). Эти почвы являются самыми «молодыми» (возраст 30–40 лет), они располагаются рядом с жилыми постройками, и поэтому изучение механизмов закрепления техногенных поллютантов именно в этих почвах очень важно для разработки мероприятий по улучшению качества почв в городе.

В качестве контроля использовали условно чистую, природную дерновую маломощную легкосуглинистую почву (природный ландшафт), сформировавшуюся на суходольном лугу в 35 км от г. Архангельска (табл. 1).

Для проведения исследований было отобрано по 3 пробы почвенных образцов с каждого ландшафта.

Для оценки подвижности металла в исследуемых образцах почв был использован показатель подвижности K_p , рассчитанный по формуле $K_p = \text{НС} / \text{ПС}$, где НС – содержание непрочно связанных соединений ТМ, ПС – содержание прочно связанных соединений ТМ [5–7].

Для исследования процесса адсорбции почвами соединений меди был поставлен модельный опыт (выполнен в трех повторностях):

1. Для изучения влияния на адсорбцию меди временного фактора и рН среды в колбу вместимостью 500 мл помещали 25 г почвы, до-

Таблица 1

ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЧВ г. АРХАНГЕЛЬСКА

Местоположение пробных площадей (ПП)	Категория земель	Тип почвы	pH _{вод}	Концентрация «физической глины», %	Концентрация органического углерода, %	Концентрация гуминовых/фульвовых кислот, %
Природный ландшафт (контроль), пригород Архангельска	Луг	Дерновая (литогенная)	4,81	36,1	2,07	0,34/0,17
ПП № 40, ул. Комсомольская, д. 36 (селитебный ландшафт)	Газон	Реплантозем	7,47	8,5	2,25	0,26/0,93
ПП № 06-07, ул. Рейдовая, д. 14 (промышленный ландшафт)	Газон перед предприятием «Речной порт»	Реплантозем	6,37	8,0	6,80	0,17/2,49

бавляли 250 мл раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (концентрация 5 ммоль/л), ставили на встряхиватель и через 5, 10, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 390 мин отбирали аликвоту раствора (объем 10 мл), фиксируя при этом значение pH среды и определяя содержание подвижных соединений меди экстракционно-фотометрическим методом согласно ГОСТ Р 50684-94¹.

После того как концентрация меди в отобранных аликвотах переставала изменяться, взвесь пропускали через фильтр «белая/синяя лента». На основе полученных данных строили кривые: $Q = f(t, \text{мин})$ и $\Delta \text{pH} = f(t, \text{мин})$, где Q – концентрация ТМ в растворе, f – функциональная зависимость, ΔpH – изменение реакции среды. Почву с фильтром оставляли для последующего определения фракционно-группового состава соединений меди [5, 6].

2. Для изучения процесса трансформации соединений меди в результате адсорбции в исследуемых почвенных образцах до и после адсорбции определяли фракционно-групповой состав соединений Cu с применением ком-

бинированной методики фракционирования, коллективно разработанной и обоснованной Т.М. Минкиной с соавторами [5–7], которая базируется на анализе данных последовательного и параллельного экстрагирования ТМ.

Количественное определение Cu в исследуемых пробах было выполнено на базе лаборатории биогеохимических исследований института естественных наук и технологий Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова атомно-абсорбционным методом по методике, основанной на ГОСТ 17.4.4.02-84², с привлечением оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (уникальный идентификатор работ RFMEFI59414X0004, соглашение № 14.594.21.0004 от 15 августа 2014 года).

3. Для изучения механизмов конкурентной адсорбции готовили растворы нитрата меди различных концентраций: 1,0; 2,5; 5,0; 10,0 ммоль/л. В колбы вместимостью 250 мл

¹ГОСТ Р 50684-94. Почвы. Определение подвижных форм меди по методу Пейве и Ринькиса в модификации ЦИНАО. Введ. 1995-07-01. М., 1994. 14 с.

²ГОСТ 17.4.4.02-84. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа. Введ. 1986-01-01 // Охрана природы. Почвы: сб. ГОСТов. М., 2008.

помещали 5 г исследуемого почвенного образца, добавляли 50 мл раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Содержимое колбы перемешивали в течение 1 ч и отстаивали еще 48 ч. Затем растворы отфильтровывали и в фильтрате определяли равновесные концентрации ионов меди. Количество ионов меди, поглощенных почвой, рассчитывали по разности между исходной концентрацией раствора нитрата меди и концентрацией меди, определенной в аликвоте исследуемого раствора. На основе полученных данных строили изотермы Ленгмюра: $C/Q = f(C_{\text{равн.}}, \text{ммоль/л})$, где Q – количество адсорбированного ТМ на единицу массы адсорбента, C – равновесная концентрация ТМ в растворе.

Для характеристики прочности связи ТМ с тем или иным почвенным компонентом использовали коэффициент корреляции (далее r). Коэффициент корреляции – статистический показатель зависимости количества поглощенной меди и содержания агрохимических показателей исследуемых почв [3, 5].

Результаты и обсуждение.

1 этап. При изучении кинетики адсорбционного процесса (рис. 1) было установле-

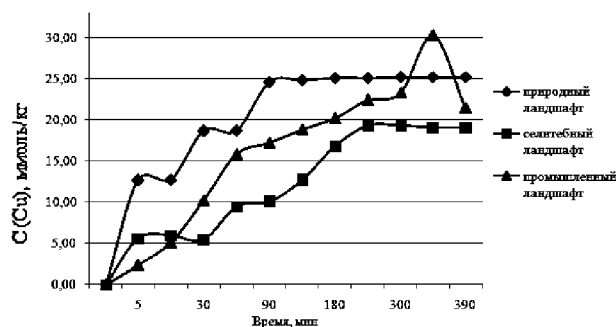


Рис. 1. Кинетика поглощения меди почвами

но, что до определенного момента с увеличением времени взаимодействия твердой и жидкой фаз количество поглощенной меди возрастает.

Система «почва–раствор» естественной почвы (природный ландшафт) приходит в рав-

новесие (количество поглощенной Cu^{2+} перестает изменяться) через 90 мин, а городских почв (селитебный и промышленный ландшафты) – через 240 мин. Это обусловлено повышенным содержанием «физической глины» в естественной почве (табл. 1), а следовательно, наличием большего количества вакантных адсорбционных центров, на которых происходит закрепление катионов меди.

В естественной почве Cu^{2+} адсорбируется в виде непрочных связанных комплексных соединений с органическим веществом ($r = 0,75 \pm 0,24$), а в реплантоземах селитебного и промышленного ландшафтов происходит более прочное закрепление с органическим веществом в виде хелатных комплексов ($r_{\text{ПП \# 06-07}} = -0,53 \pm 0,33$ и $r_{\text{ПП \# 40}} = 0,99 \pm 0,18$) и в виде форм ТМ, связанных с силикатами. При адсорбции Cu^{2+} почвенным образцом с ПП № 06-07 наблюдается скачок (360 мин), он обусловлен явлением десорбции, о чем свидетельствует уменьшение концентрации поглощенной меди исследуемым образцом почвы.

Скорость поглощения меди, рассчитанная по величинам тангенсов углов наклона, выделенных на линейных участках кривых, также непостоянна и со временем убывает (табл. 2). За первые 90 мин взаимодействия почвы с раствором она в 5–100 раз выше, чем в последующие 90–390 мин.

Это связано с тем, что в начальные моменты взаимодействия почвы с раствором на поверхности твердой фазы присутствует

Таблица 2

СКОРОСТЬ ПОГЛОЩЕНИЯ МЕДИ ПОЧВОЙ, ммоль/кг · мин

Участок на кривой, мин	Природный ландшафт	Селитебный ландшафт (ПП № 40)	Промышленный ландшафт (ПП № 06-07)
0–90	0,1256	0,0525	0,1567
90–240	0,0029	0,0062	0,0307
240–390	0,0004	0,0017	0,0056

множество разнообразных вакантных адсорбционных центров различной природы, число которых с увеличением времени контакта уменьшается по мере связывания их с Cu^{2+} . Одновременно в растворе уменьшается равновесная концентрация Cu^{2+} в результате поглощения ее почвой.

Исследованные почвы по абсолютной скорости поглощения Cu^{2+} можно расположить в следующий убывающий ряд: реплантозем промышленного ландшафта → естественная почва → реплантозем селитебного ландшафта.

При адсорбции меди почвами pH растворов снижается (рис. 2).

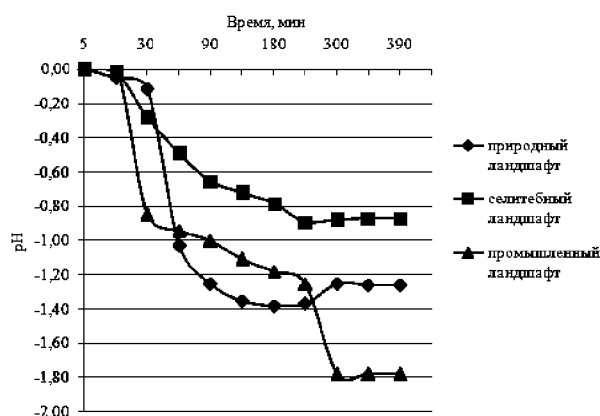


Рис. 2. Изменение pH растворов при адсорбции меди почвами

В реплантоземе селитебного ландшафта наблюдается плавное снижение pH в течение всего времени исследования. В естественной почве и реплантоземе промышленного ландшафта в начальный период времени (0–60 мин) pH резко снижается, а затем происходит ее плавное изменение. Для естественной почвы это период 60–90 мин, а для реплантозема промышленного ландшафта – 60–240 мин. Снижение pH происходит до тех пор, пока система «почва–раствор» не придет в состояние равновесия: в естественной почве равновесие наступает через 90 мин, в городских реплантоземах – через 240 мин.

Подкисление почвенного раствора может быть обусловлено как гидролизом $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с последующей адсорбцией гидролизированных форм почвенно-поглощающим комплексом, так и вовлечением в обменный процесс дополнительных обменных центров, насыщенных ионами H^+ и недоступных для ионов Ca^{2+} и NH_4^+ [4, 5, 7, 9].

2 этап. В естественной почве валовое содержание (BC) меди составляет 14 мг/кг (0,3 ПДК_{BC}), содержание подвижных форм (ПФ) – 3,1 мг/кг (1,0 ПДК_{ПФ}).

Перед началом опыта Cu^{2+} преимущественно находится в виде ПС, $K_p < 1$, в результате процесса адсорбции увеличивается количество НС с 22,1 до 50,7 % (до 269 ПДК_{ПФ}), соответственно, $K_p > 1$. Переход соединений меди из ПС в НС происходит за счет увеличения содержания подвижных комплексных соединений меди с органическим веществом примерно в 15 раз (с 2,7 до 42 %), при этом в равной степени как с гуминовыми, так и с фульвовыми кислотами ($r_{ГК} = 0,92 \pm 0,20$ и $r_{ФК} = 0,95 \pm 0,20$).

В результате адсорбции увеличивается количество ПС меди с несиликатными соединениями Fe, Mn, Al ТМ в 5 раз (с 4,3 до 20,4 %), с силикатными соединениями Fe, Mn примерно в 2,1 раза (с 42,9 до 20,0 %), уменьшается содержание форм меди, связанных с органическим веществом (с 30,7 до 8,8 %). Специфически сорбированных форм меди до и после адсорбции не выявлено.

В реплантоземе селитебного ландшафта (ПП № 40) BC Cu^{2+} составляет 38,4 мг/кг (0,7 ПДК_{BC}), а содержание ПФ – 15,8 мг/кг (5,3 ПДК_{ПФ}).

До и после процесса адсорбции медь в этой почве находится преимущественно в виде ПС ($K_p < 1$). В результате адсорбции количество НС увеличивается с 41,1 до 45,4 %; как и в естественной почве, наблюдается рост содержания подвижных комплексных соединений ТМ с органическим веществом примерно в 11 раз (с 2,1 до 22,3 %), в равной степени с гуминовыми и фульвовыми кислотами ($r_{ГК} = 0,92 \pm 0,20$ и $r_{ФК} = 0,95 \pm 0,20$).

После адсорбции содержание соединений меди, непрочно связанных с несиликатными соединениями Fe, Mn, Al, уменьшается примерно в 2,4 раза (с 36,7 до 15,3 %), с силикатными соединениями Fe, Mn – примерно в 2,6 раза (с 35,2 до 13,4 %). При этом увеличивается содержание легкообменных форм меди в 3,3 раза (с 1,3 до 4,3 %) и комплексных соединений металла – в 14 раз (с 1,6 до 22,4 %).

В реплантозем промышленного ландшафта (ПП № 06-07) ВС Cu составляет 7,3 мг/кг (0,1 ПДК_{BC}), а содержание ПФ – 4,9 мг/кг (1,6 ПДК_{ПФ}).

В отличие от ранее рассмотренных типов почв в данных пробах медь находится в виде НС ($K_p > 1$), представленных легкообменными соединениями с глинистыми минералами ($r = 0,80 \pm 0,22$) и легкообменными специфически сорбированными формами с соединениями Ca ($r = 0,66 \pm 0,25$).

После адсорбции содержание ПС увеличивается с 32,9 до 59,2 %. Это происходит за счет уменьшения содержания обменных форм ТМ с 24,7 до 3,2 % (примерно в 8 раз) и специфически сорбированных форм с 17,8 до 0,9 %, а также увеличения количества форм меди, связанных с органическим веществом, в 3 раза (с 6,8 до 22,4 %) и с силикатными соединениями Fe, Mn – в 2 раза (с 19,2 до 34 %).

3 этап. Адсорбция меди по механизму катионного обмена описывается линейной изотермой адсорбции и характеризуется высокой положительной степенью зависимости емкости поглощения твердой фазы от концентрации металла в водном растворе и слабой зависимостью от реакции среды (рН постоянная). Адсорбционную способность почв и их экологические свойства можно оценить количественно, используя для этого уравнение Ленгмюра в линейной форме [4, 9]:

$$C/Q = 1/(Q_{max} \cdot K) + (1/Q_{max}) \cdot C,$$

где C – равновесная концентрация химического элемента в растворе, Q – количество поглощенного элемента на единицу массы сорбента, Q_{max} – адсорбционная емкость сорбента, K – адсорбционный коэффициент, отражаю-

щий прочность связи между химическим элементом и реакционными центрами адсорбента.

Такая линейная зависимость позволяет графически определить оба постоянных параметра (Q_{max} и K) адсорбционной изотермы. Экстраполяция зависимости до оси ординат дает отрезок, равный $1/(Q_{max} \cdot K)$, а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен $1/Q_{max}$. Результаты расчета Q_{max} и K представлены в табл. 3.

Таблица 3

ПАРАМЕТРЫ УРАВНЕНИЯ ЛЕНГМЮРА
ОТНОСИТЕЛЬНО АДсорбЦИОННОЙ
СПОСОБНОСТИ ПОЧВ

Показатели	Исследуемые почвенные образцы		
	Природный ландшафт	Селитебный ландшафт (ПП № 40)	Промышленный ландшафт (ПП № 06-07)
Q_{max} , мМ/кг	0,45	0,46	0,55
K , л/мМ	0,89	1,10	3,64

Максимальной адсорбционной емкостью Q_{max} характеризуется реплантозем промышленного ландшафта, наименьшей – естественная почва. Исследуемые почвы можно расположить в ряд по уменьшению максимальной адсорбционной емкости: реплантозем промышленного ландшафта > реплантозем селитебного ландшафта $\approx$ естественная почва. Данный ряд практически соответствует полученному в эксперименте ряду изменения адсорбционных свойств почв: реплантозем промышленного ландшафта > естественная почва > реплантозем селитебного ландшафта.

Максимальная прочность связи K отмечается в реплантозем промышленного ландшафта, минимальная – в естественной почве. Исследуемые почвы по уменьшению прочности связи K можно расположить в следующий ряд: реплантозем промышленного ландшафта > реплантозем селитебного ландшафта > естественная почва. Данный факт свидетельствует о том, что реплантоземы промышленного ландшафта содержат адсорбционные центры с высокой мерой сродства к Cu^{2+} , адсорбция ТМ этой почвой происходит в виде ПС (форм, связанных с органическим веществом, силикат-

ными соединениями), способствующих прочному закреплению меди. В почве природного ландшафта, напротив, непрочное закрепление меди обусловлено накоплением НС, в первую очередь подвижных комплексных соединений с органическим веществом, способных к миграции в сопредельные среды.

Прямой зависимости между Q_{max} и K не обнаружено, поэтому оба эти параметра необходимо учитывать при оценке экологического состояния почв.

Различную способность исследуемых почв к адсорбции меди можно объяснить наличием нескольких типов адсорбционных центров. Они отличаются мерой родства к меди. Сначала адсорбция происходит на адсорбционных центрах с меньшим родством к меди, с более низкой энергией связи (неспецифическая адсорбция). По мере их заполнения ионы Cu^{2+} начинают уже заполнять центры, наиболее селективные к меди и обладающие высокой энергией связи, процесс идет по типу специфической адсорбции. Медь имеет большое родство к почвенному органическому веществу (табл. 1), и это взаимодействие осуществляется в основном с образованием координационных соединений. Органическое вещество фиксирует медь, удаляя ее из почвенного раствора (его роль в данном случае играют модельные растворы меди) в состав твердой фазы, т. е. почва лучше сопротивляется изменению концентрации меди в растворе [2, 4].

Выводы:

Были установлены следующие результаты:

1. До определенного момента взаимодействия твердой и жидкой фаз количество поглощенной меди возрастает. Через 90–240 мин система «почва–раствор» приходит в состояние равновесия, количество поглощенной Cu^{2+} перестает изменяться. Состояние равновесия в естественной почве наступает быстрее, чем в городских почвах. Абсолютная скорость поглощения меди в первые 90 мин выше в 5–100 раз, чем в последующие 90–390 мин.

2. При адсорбции меди почвами снижается рН раствора. Реплантозем селитебного ландшафта характеризуется плавным уменьшением

рН. Уменьшение рН в природной почве и реплантоземе промышленного ландшафта происходит скачкообразно, в несколько этапов.

3. До адсорбции подвижность металла уменьшается в ряду: реплантозем промышленного ландшафта > реплантозем селитебного ландшафта > естественная почва. После адсорбции подвижность металла в почвах уменьшается в обратном направлении: естественная почва > реплантозем селитебного ландшафта > реплантозем промышленного ландшафта.

4. В естественной почве и реплантоземе селитебного ландшафта преобладающими являются прочно связанные соединения, тогда как в реплантоземе промышленного ландшафта высоко содержание непрочно связанных соединений.

5. До адсорбции в естественной почве преобладают формы меди, прочно связанные с органическим веществом и с силикатными соединениями Fe, Mn; в реплантоземе селитебного ландшафта – формы, непрочно связанные с несиликатными соединениями Fe, Mn, Al, и формы меди с силикатными соединениями Fe, Mn; в реплантоземе промышленного ландшафта – непрочно связанные обменные соединения. После адсорбции в естественной почве преобладают комплексные непрочно связанные соединения; в реплантоземе селитебного ландшафта – прочно связанные соединения с органическим веществом; в реплантоземе промышленного ландшафта – формы меди с силикатными соединениями Fe, Mn. Отличительной чертой реплантозема промышленного ландшафта является появление специфически сорбированных форм меди, в других почвах эти формы отсутствуют.

6. Максимальной адсорбционной емкостью Q_{max} и максимальной прочностью связи K характеризуется реплантозем промышленного ландшафта (ПП № 06-07), наименьшей – естественная почва.

7. Прямой зависимости между Q_{max} и K не обнаружено, поэтому оба эти параметра необходимо учитывать при оценке экологического состояния почв.

Таким образом, исследование взаимосвязи механизмов адсорбции и трансформационных форм меди, адсорбирующихся почвой, позволяет подробно изучить механизмы трансфор-

мации соединений металлов в почве, оценить тенденции в изменении соотношений прочно и непрочно связанных форм ТМ в условиях антропогенного загрязнения.

Список литературы

1. Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в агроландшафте. СПб., 2008. 216 с.
2. Наквасина Е.Н. Почвы Архангельска. Структурно-функциональные особенности, свойства, экологическая оценка. Архангельск, 2006. 124 с.
3. Попова Л.Ф., Никитина М.В., Наквасина Е.Н. Химические элементы в почвенно-растительном покрове Архангельска: моногр. Архангельск, 2013. 146 с.
4. Гулькина Т.И. Адсорбция меди основными типами почв Семипалатинского Прииртышья: автореф. дис. ... канд. биол. наук. Новосибирск, 2002. 22 с.
5. Коновалова О.Н., Попова Л.Ф. Адсорбция цинка сезоннопромерзающими техногенно измененными почвами г. Архангельска // Вестн. Сев. (Арктич.) федер. ун-та. Сер.: Естеств. науки. 2014. № 4. С. 155–164.
6. Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Назаренко О.Г. Взаимодействие тяжелых металлов с органическим веществом чернозема обыкновенного // Почвоведение. 2006. № 7. С. 804–811.
7. Минкина Т.М. Соединения тяжелых металлов в почвах Нижнего Дона, их трансформация под влиянием природных и антропогенных факторов: дис. ... д-ра биол. наук. Ростов-н/Д., 2008. 172 с.
8. Глебова И.В. Закономерности сорбционного распределения тяжелых металлов в почвах центрального Черноземья: автореф. ... дис. д-ра с.-х. наук. Курск, 2009. С. 7–8.
9. Ладонин Д.В. Соединения тяжелых металлов в почвах – проблемы и методы изучения // Почвоведение. 2002. № 6. С. 682–692.

References

1. Alekseev Yu.V. *Tyazhelye metally v agrolandshafte* [Heavy Metals in Agricultural Landscapes]. Saint Petersburg, 2008. 216 p.
2. Nakvasina E.N. *Pochvy Arkhangel'ska. Strukturno-funktsional'nye osobennosti, svoystva, ekologicheskaya otsenka* [The Soils of Arkhangelsk. Structural and Functional Characteristics, Properties and Environmental Assessment]. Arkhangelsk, 2006. 124 p.
3. Popova L.F., Nikitina M.V., Nakvasina E.N. *Khimicheskie elementy v pochvenno-rastitel'nom pokrove Arkhangel'ska: monogr.* [Chemical Elements in the Soil and Vegetation Cover of Arkhangelsk]. Arkhangelsk, 2013. 146 p.
4. Gul'kina T.I. *Adsorbtsiya medi osnovnymi tipami pochv Semipalatinskogo Priirtysh'ya: avtoref. dis. ... kand. biol. nauk* [Adsorption of Copper by the Main Soil Types of Semipalatinsk Priirtysh'ye: Cand. Biol. Sci. Diss. Abs.]. Novosibirsk, 2002. 22 p.
5. Konovalova O.N., Popova L.F. *Adsorbtsiya tsinka sezonno-promerzayushchimi tekhnogenno izmenennymi pochvami g. Arkhangel'ska* [Adsorption of Zinc by the Anthropogenic Mollisols of Arkhangelsk]. *Vestnik Severnogo (Arkticheskogo) federal'nogo universiteta. Ser.: Estestvennye nauki*, 2014, no. 4, pp. 155–164.
6. Minkina T.M., Motuzova G.V., Nazarenko O.G. *Vzaimodeystvie tyazhelykh metallov s organicheskim veshchestvom chernozema obyknovennogo* [The Interaction of Heavy Metals with the Organic Substance of an Ordinary Chernozem]. *Pochvovedenie* [Eurasian Soil Science], 2006, no. 7, pp. 804–811.
7. Minkina T.M. *Soedineniya tyazhelykh metallov v pochvakh Nizhnego Dona, ikh transformatsiya pod vliyaniem prirodnikh i antropogennykh faktorov: dis. ... d-ra biol. nauk* [The Compounds of Heavy Metals in the Soils of the Lower Don, Their Transformation Under the Influence of Natural and Anthropogenic Factors: Dr. Biol. Sci. Diss.]. Rostov-on-Don, 2008. 172 p.

8. Glebova I.V. *Zakonomernosti sorbtionnogo raspredeleniya tyazhelykh metallov v pochvakh tsentral'nogo Chernozem'ya*: avtoref. dis. ... d-ra s.-kh. nauk [The Patterns of the Sorption Distribution of Heavy Metals in Soils of the Central Black Earth Region: Dr. Agr. Sci. Diss. Abs.]. Kursk, 2009, pp. 7–8.

9. Ladonin D.V. Soedineniya tyazhelykh metallov v pochvakh – problemy i metody izucheniya [The Compounds of Heavy Metals in Soils: the Problems and Methods of Investigation]. *Pochvovedenie* [Eurasian Soil Science], 2002, no. 6, pp. 682–692.

doi: 10.17238/issn2227-6572.2016.1.80

Konovalova Ol'ga Nikolaevna

Institute of Natural Sciences and Technologies,
Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov
Naberezhnaya Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002, Russian Federation;
e-mail: olga-repnicyna@rambler.ru

Popova Lyudmila Fedorovna

Institute of Natural Sciences and Technologies,
Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov
Naberezhnaya Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002, Russian Federation;
e-mail: ludap9857@mail.ru, lf.popova@agtu.ru

Shpynova Alina Anan'evna

Institute of Natural Sciences and Technologies,
Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov
Naberezhnaya Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002, Russian Federation;
e-mail: ashynova@mail.ru

ARRANGEMENTS FOR CONSOLIDATING OF COPPER BY TECHNOGENIC MODIFIED SOILS IN ARKHANGELSK

The processes of adsorption and transformation are among the most important processes controlling the migration ability of heavy metals (HM). Their study allows us to evaluate the ecological state of soil and to develop measures to reduce the effects of pollution. The article analyzes the results of the study of copper adsorption processes by the urban soils, accompanied by the transformation of the active forms of HM. The paper presents the result of the HM absorption by soils of natural, residential and industrial landscapes of the city of Arkhangelsk in the form of various chemical compounds by means of the adsorption isotherm. The copper adsorption system “soil – solution” of natural soils reaches the equilibrium faster than urban soils. Copper absorption rate in the period of 0–90 min is 5–100 times higher than the following 90–390 min of the soil and solution interaction. A decrease in the balanced concentration of copper cations in a solution is observed. A reduction in the acidity of the solutions at the HM adsorption by the soils is revealed: the soils of the residential landscape are characterized by a gradual decrease in pH, the soils of the natural and industrial landscapes – by a decrease in pH in several stages. In soils of natural and residential landscapes as a result of adsorption there is an increase of the content of loosely-bonded copper compounds due to the content growth of the active HM complex compounds with an organic matter. In soils of the industrial landscape, in contrast, there is an increase of tightly bound HM compounds by reducing the content of exchangeable forms, loosely-bonded specifically sorbed forms of copper. The copper adsorption proceeds by a cation exchange mechanism and it is described by a linear adsorption isotherm. The high dependency factor of adsorptive capacity of solids on the concentration of the metal in the solution is established. The research of the interrelationship of adsorption processes and transformation as an example of copper allows us to study in detail the arrangements for consolidating of heavy metals in the soil.

Keywords: urban soil, replantozem, urban landscape, heavy metals pollution, active forms of heavy metals, copper adsorption, Langmuir isotherm.