

Адсорбционные модели для описания равновесия в системе арсенит-ион – почва

© 2017. М. А. Шумилова, к. х. н., с. н. с.,
В. Г. Петров, д. х. н., зав. лабораторией,
Институт механики Уральского отделения РАН,
426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34,
e-mail: mashumilova@mail.ru

Прогноз подвижности арсенит-иона является критическим при оценке риска для почв, загрязнённых мышьяком. Рассмотрены закономерности поглощения арсенит-иона почвами Удмуртии. Проведена аппроксимация экспериментально полученных изотерм адсорбции с использованием моделей Лэнгмюра и Дубинина – Радушкевича. Определены константы и параметры всех указанных уравнений, а также величины изобарно-изотермического потенциала и свободной энергии адсорбции арсенит-иона в исследуемых почвенных образцах. Установлено, что сорбция арсенит-ионов почвенным поглощающим комплексом (ППК) обладает физической природой. Найдено, что уравнение Дубинина – Радушкевича лучше описывает процесс адсорбции AsO_2^- почвами по сравнению с уравнением Лэнгмюра. Величина энергии связи по отношению к арсениту для различных типов почв невелика и находится в диапазоне 2,28–3,67 кДж/моль, что указывает на слабую фиксацию иона почвами. Невысокое сродство арсенит-ионов с ППК обуславливает его высокую миграционную способность в почвенном профиле, которую необходимо учитывать при организации экологического мониторинга особо опасных объектов, использующих в производственном цикле данные соединения.

Ключевые слова: арсенит-ион, адсорбция, модель Лэнгмюра, модель Дубинина – Радушкевича, константы адсорбции, изобарно-изотермический потенциал, свободная энергия адсорбции.

Adsorption models for describing equilibrium in the arsenite-ion – soil system

M. A. Shumilova, V.G. Petrov,
Institute of Mechanics of Ural branch Russian Academy of Sciences,
34, T. Baramzinoy St., Izhevsk, Russia, 426067,
e-mail: mashumilova@mail.ru

The increased content of arsenic compounds at some sampling points in the district of the chemical weapons (lewisite) destruction plant is apparently due to both production activity of the plant itself and presence of copper deposits previously used. The forecast of arsenic mobility is critical in assessing the risk for soils contaminated with arsenic compounds. Reliable ecological predictions can be made only on the basis of exact knowledge of the processes occurring with pollutants in the natural environment. The study of sorption processes of arsenic ions by the soil cover of the Udmurt Republic is an actual problem that will allow carrying out measures to prevent spread of pollutants in natural areas.

Adsorption of arsenite-ion by sod-strongly podzolic, sod-carbonate and gray forest soils was carried out under static conditions. The number of absorbed ions was found from the difference between the initial and equilibrium concentrations, which were determined by atomic absorption spectrophotometry.

The experimentally obtained adsorption isotherms were explained using Langmuir and Dubinin-Radushkevich models.

According to the Langmuir equation, sod-carbonate soil has the greatest sorption capacity with respect to arsenite-ion (1.667 mmol/kg), then in descending order follows gray forest soil (0.952 mmol/kg), and, finally, sod-strongly podzolic soil (0.784 mmol/kg). However, the strength of the resulting bonds in sod-carbonate soil (11.25 dm³/mmol) is small in comparison with sod-podzolic soil (71.25 dm³/mmol). Gray forest soil with a slight advantage in sorption capacity is considerably inferior to sod-strongly podzolic soil in the retention force of arsenite-ion (14.25 dm³/mmol).

To study the mechanism of the adsorption process, we examined the equilibrium data using the Dubinin-Radushkevich isotherm model. The calculated values of the free energy of adsorption for all soil samples under study are less than 8 kJ/mol, which indicates the physical nature of interaction of the adsorbate with the adsorbent. Weak fixation of arsenic ions by soil causes its high mobility. The values of interaction energy of adsorbed arsenite-ions with soil, calculated by the Dubinin-Radushkevich equation, are insignificant. The maximum energy of 3.67 kJ/mol was recorded for sod-podzolic soils and the minimum energy of 2.28 kJ/mol was found for sod-carbonate soil, gray forest soil occupies the middle position (3.04 kJ/mol).

Thus, it is necessary to take into account the high mobility of arsenite-ions in natural environments in organization of environmental monitoring of especially dangerous objects using arsenic compounds in the production cycle.

Keywords: arsenite-ion, adsorption, Langmuir model, Dubinin-Radushkevich model, adsorption constants, isobaric-isothermal potential, free energy of adsorption.

Антропогенная деятельность приводит к длительному загрязнению почвы токсичными химическими элементами, способными по трофической цепи передаваться в организм человека. В постоянно изменяющейся природно-техногенной системе очень важно достоверно отслеживать динамику содержания поллютантов в окружающей среде в целях комплексной оценки экологической ситуации и принятия своевременных организационных природоохранных действий. Результаты экологического мониторинга природных сред Удмуртии в районе объекта по уничтожению химического оружия (УХО) как до начала работы объекта, так и после её завершения [1–3], показали в отдельных точках пробоотбора превышение ПДК для соединений мышьяка, относящихся к веществам первого класса опасности. Зафиксированное повышенное содержание элемента, по-видимому, обусловлено как деятельностью объекта по уничтожению химического оружия, в частности люизита, так и наличием использованных ранее месторождений меди. Элемент в виде арсенита в природных объектах находится в анионной форме, что обуславливает его высокую миграционную способность в почвенном профиле, поступление в подземные воды и открытые водоёмы [4]. Прогноз подвижности мышьяка является критическим при оценке риска для почв, загрязнённых его соединениями. Надёжные экологические прогнозы могут быть осуществлены только на основе точного знания процессов, происходящих с загрязняющими веществами в природной среде. Поэтому исследование процессов сорбции арсенит-ионов почвенным покровом Удмуртии является актуальной задачей, которая позволит проводить мероприятия по предотвращению распространения поллютантов в природных объектах.

Материалы и методика исследования

В качестве объекта исследования были выбраны верхние гумусированные горизонты некоторых распространённых типов почв Удмуртии: дерново-сильнопodzolistой слабосмытой, дерново-карбонатной выщелоченной

слабосмытой и серой лесной оподзоленной, агрохимические характеристики которых представлены в таблице 1. Сорбцию арсенит-ионов изучали в лабораторных условиях статически. Отбор, транспортировка и хранение почвенных образцов для проведения исследований осуществлялись согласно стандартам [5, 6]. Пробоподготовку почвенных образцов и определение таких агрохимических показателей, как содержание гигроскопической влаги, рН водной и солевой вытяжки, содержание гумуса проводили в соответствии с требованиями стандартных методов [7]. Значение рН почвенных фильтратов устанавливали потенциометрическим методом на иономере И-160 МИ.

Исходные растворы арсенит-иона с содержанием металла 60,0 мг/дм³ для изучения сорбционных процессов готовили растворением навески соответствующей соли Na-AsO₂ квалификации «ч. д. а.» (чистый для анализа), точную концентрацию устанавливали спектроскопически. Воздушно-сухие почвенные образцы массой 20 г, измельчённые до размера частиц < 0,1 мм, помещали в центрифужные колбы и добавляли по 180 мл растворов арсенит-иона с концентрацией, варьирующей от 2,95 до 58,99 мг/дм³. Далее колбы с суспензиями кратковременно взбалтывали в течение двух дней. После взаимодействия на протяжении нескольких суток твёрдой фазы с раствором пробы центрифугировали в течение 10 мин со скоростью 2500 об/мин. В надосадочной жидкости определяли равновесную концентрацию ионов металлов методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией на приборе «Shimadzu-AA7000» (Япония) по стандартной методике М-02-902-125-2005 [8]. Реактивы, используемые для спектрального анализа, имели квалификацию «ос. ч.» (особо чистый). Количество поглощённых ионов находили по разности между исходными и равновесными концентрациями. Все экспериментальные точки получены в трёх повторностях, приведённые данные являются их средними величинами; относительное значение стандартного отклонения находится в пределах 6,0%.

Результаты и обсуждение

Адсорбция является самопроизвольным процессом аккумуляции вещества на границе раздела фаз. Изотерма адсорбции представляет собой график зависимости количества адсорбированного вещества от его равновесной концентрации, построенный по результатам измерений в экспериментах с серией растворов с различными исходными и соответственно с различными равновесными концентрациями адсорбата.

Для описания изотерм поглощения ионов металлов почвой, включающих и хемосорбцию, и ионный обмен, часто используют уравнение Лэнгмюра [9], которое имеет следующий вид:

$$A = A_{\max} \frac{K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C} \quad (1)$$

или в линеаризованной форме:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\max}} + \frac{1}{A_{\max} \cdot K_L \cdot C} \quad (2),$$

где A – количество компонента, адсорбированного твёрдой фазой, отнесённой к её массе; C – равновесная концентрация компонента в растворе; K_L – эмпирический коэффициент адсорбции, или коэффициент Лэнгмюра, характеризующий прочность связи между элементом и сорбционными участками и энергию их взаимодействия; A_{\max} – максимум адсорбции, или ёмкость моно слоя Лэнгмюра.

Для получения большего объёма информации из экспериментальных данных нами были проанализированы зависимости, полученные на основе уравнения Лэнгмюра [10, 11]:

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{A_{\max} K_L} + \frac{1}{A_{\max}} C \quad (3).$$

На рисунке представлены зависимости C/A от C для арсенит-иона. Данные кривые могут считаться графическим выражением уравнения (3), если зависимость C/A от C является монотонно возрастающей. Как следует из рисунка, кривые поглощения дерново-сильнопodzолистой и дерново-карбонатной почвами арсенит-иона после превышения величины его равновесной концентрации в $30,0 \text{ мг/дм}^3$ не подчиняются уравнению сорбции Лэнгмюра, поскольку наблюдается уменьшение отношения C/A с увеличением C . В варианте с серой лесной почвой для арсенит-иона зафиксировано монотонное возрастание функции во всём диапазоне равновесных концентраций, что говорит о применимости изотермы Лэнгмюра для описания сорбционного процесса. С математической точки зрения, убывание функции C/A свидетельствует о том, что при каком-либо значении равновесной концентрации иона в растворе поглощается элемента больше, чем это происходило бы в случае соответствия поглощения элемента обычным представлениям о сорбции вещества

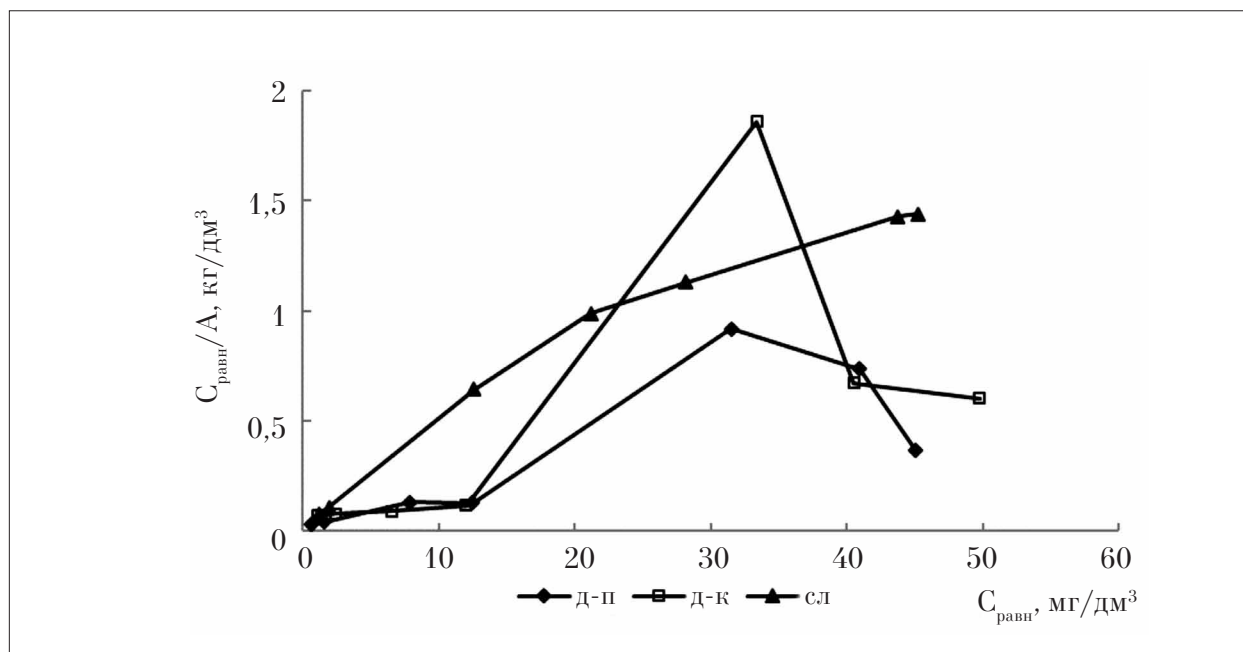


Рис. Изотермы сорбции арсенит-иона дерново-подзолистой (д-п), дерново-карбонатной (д-к) и серой лесной (сл) почвами

Таблица 1

Основные агрохимические параметры почвенных образцов

№ п/п	Тип почвы	Гранулометрический состав	Гигроскопическая влага	Гумус, %	рН	
					H ₂ O	KCl
1	Дерново-сильнопodzолистая супесчаная	Тяжело-суглинистая почва	2,68	7,69	6,2	5,6
2	Дерново-карбонатная выщелоченная слабосмытая		2,51	3,28	6,6	5,6
3	Серая лесная опodzоленная		2,49	4,74	6,4	5,4

Таблица 2

Параметры модели Лэнгмюра

Тип почвы	A _{max} , ммоль/кг	K _L , дм ³ /ммоль	R _L	ΔG, кДж/моль
Дерново-сильнопodzолистая	0,784	71,25	0,263	2,72
Дерново-карбонатная	1,667	11,25	0,693	2,27
Серая лесная	0,952	14,25	0,641	2,33

на энергетически неоднородной поверхности. Согласно этим представлениям первоначально происходит взаимодействие сорбата с самыми реакционноспособными сорбционными центрами с образованием наиболее прочных связей. По мере заполнения таких центров в процесс сорбции вовлекаются всё более слабые центры, что влечёт за собой возрастание функции в координатах C/A – C.

Линии зависимостей C/A от C для дерново-карбонатной и серой лесной почв по отношению к арсенит-иону расположены выше линии зависимости для дерново-сильнопodzолистой почвы. Данный факт свидетельствует о том, что при одинаковых равновесных концентрациях мышьяка дерново-карбонатная и серая лесная почвы поглощают этот элемент в меньших количествах, чем дерново-пodzолистая. Отсутствие убывающего участка у серой лесной почвы указывает на невысокую интенсивность поглощения арсенит-иона даже при низких концентрациях металла в исходных растворах. Полученные закономерности находятся в полном соответствии с вычисленными ранее для данных почв коэффициентами Лэнгмюра (табл. 2) [12]. Согласно теории Лэнгмюра, для хороших сорбентов характерны высокие значения A_{max} и низкие значения K_L [13].

Исходя из табличных данных (табл. 2) видно, что наибольшей сорбционной ёмкостью по отношению к арсенит-иону обладает дерново-карбонатная почва, затем – серая лесная и, наконец, дерново-сильнопodzолистая, что объ-

ясняется их агрохимическими показателями (табл. 1). Однако прочность образующихся связей у дерново-карбонатной почвы мала в отличие от дерново-пodzолистой почвы, серая лесная почва при небольшом преимуществе в величине сорбционной ёмкости значительно уступает в силе удерживания арсенит-иона дерново-сильнопodzолистой почве.

Степень сродства между сорбентом и адсорбатом может быть оценена и по величине безразмерного параметра равновесия R_L, установленного с использованием K_L [14,15]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0}, \quad (4)$$

где C₀ – начальная концентрация ионов металла в растворе, моль/дм³.

Более низкое значение R_L для дерново-пodzолистой почвы также указывает на то, что поглощение этой почвой арсенит-иона происходит значительно по сравнению с серой лесной и дерново-карбонатной почвами.

Широко применяемая модель адсорбции Лэнгмюра не даёт никакой информации о механизме адсорбции. Для изучения механизма адсорбционного процесса равновесные данные были нами проверены с помощью модели изотермы Дубинина – Радушкевича [16,17]. Уравнение Дубинина – Радушкевича можно представить в следующем виде:

$$A = A_{max} \exp(-k \cdot \varepsilon^2) \quad (5),$$

Таблица 3

Параметры модели Дубинина – Радушкевича

Тип почвы	A_{\max} , моль/кг	k , моль ² /кДж	E , кДж/моль
Дерново-сильноподзолистая	0,0016	0,0372	3,67
Дерново-карбонатная	0,0016	0,0958	2,28
Серая лесная	0,0006	0,0541	3,04

где k – константа (моль²/кДж²), связанная с энергией адсорбции; ϵ – потенциал Поляни (кДж/моль) [18], отражающий изотермическую работу переноса одного моля арсенит-иона из объёма равновесного раствора к поверхности сорбента и определяемый из выражения:

$$\epsilon = RT \ln(1 + 1/C_{\text{равн}}) \quad (6),$$

где R – универсальная газовая постоянная (8,314·10⁻³кДж/(моль·К)) и T – абсолютная температура (К).

Изотерма Дубинина – Радушкевича является более общей по сравнению с изотермой Лэнгмюра, поскольку она не предполагает гомогенности поверхности и постоянства адсорбционного потенциала. Данная изотерма широко применяется для установления физической или химической природы адсорбции.

Логарифмируя уравнение (5), получаем линейную форму:

$$\ln A = \ln A_{\max} - k \cdot \epsilon^2 \quad (7),$$

и строим график зависимости $\ln A$ от $k \cdot \epsilon^2$, в котором по наклону прямой и отрезку, отсекаемому на оси ординат, можно определить константы k и A_{\max} .

Модель Дубинина – Радушкевича указывает на природу адсорбции адсорбата на адсорбенте и может быть использована для расчёта средней свободной энергии адсорбции [19]:

$$E = (-2k)^{-0.5}. \quad (8)$$

В таблице 3 представлены значения этих констант, полученных графическим способом.

Величина свободной энергии адсорбции E в уравнении (8) очень важна, так как по её численному значению можно судить о природе сил взаимодействия между арсенит-ионами с активными центрами почвенной поверхности, то есть ответить на вопрос, является ли закрепление ионов арсенита на поверхности почвы физическим процессом или оно имеет химический характер. При значении $E < 8$ кДж/моль

имеет место физическая адсорбция; при $8 < E < 16$ кДж/моль – хемосорбция. Рассчитанные величины свободной энергии адсорбции для всех исследуемых образцов почв (табл. 3) менее 8 кДж/моль, что свидетельствует о физической природе взаимодействия адсорбата с адсорбентом и, следовательно, о слабой фиксации почвой арсенит-ионов, обуславливая его высокую мобильность.

Если сравнить такие термодинамические показатели процесса адсорбции, как значения изобарно-изотермического потенциала G и энергию взаимодействия адсорбирующихся арсенит-ионов E с почвенным поглощающим комплексом (ППК), а также величину максимальной адсорбции, вычисленных по моделям Лэнгмюра и Дубинина – Радушкевича (табл. 2, 3), то видно, что значения этих параметров отличаются друг от друга. Аналогичное различие в значениях этих показателей были отмечены Далалом при изучении параметров сорбции фосфатов [20].

Разницу в значениях параметров можно объяснить полуэмпирическим характером обоих уравнений, а также особенностями расчёта этих параметров. Так, уравнение Лэнгмюра описывает модель, характеризующуюся образованием монослоя на поверхности почвенных частиц, в то время как уравнение Дубинина – Радушкевича допускает образование нескольких слоёв и описывает модель для пористых структур, каковой и является почва. Значения E , рассчитанные по уравнению Дубинина – Радушкевича, соответствуют наиболее полным заполнениям всех обменных позиций пористых структур и суммарно отражают все, включая и самые слабые, взаимодействия поглощённых анионов с обменной фазой. Значения E для арсенит-иона весьма незначительны: максимальна у дерново-подзолистой почвы (3,67 кДж/моль), минимальна у дерново-карбонатной почвы (2,28 кДж/моль), величина свободной энергии адсорбции для серой лесной почвы занимает среднее положение среди исследованных типов почвы (3,04 кДж/моль). Закономерности в величинах изобарно-изотермического потенциала у почв аналогичны, однако их величины имеют ещё

меньшее значение. Всё это указывает на слабое закрепление элемента почвами.

Выводы

В стационарных условиях исследована адсорбция арсенит-иона на трёх типах почв Удмуртской Республики. Экспериментальные данные по адсорбции были обработаны с применением моделей Лэнгмюра и Дубинина-Радушкевича. Определены константы этих уравнений, на основе которых были рассчитаны величины изобарно-изотермического потенциала и свободной энергии адсорбции арсенит-иона на представленных почвенных образцах. Установлено, что сорбция арсенит-ионов ППК имеет физическую природу. Найдено, что уравнение Дубинина – Радушкевича лучше описывает процесс адсорбции AsO_2^- почвами по сравнению с уравнением Лэнгмюра. По показателю величины энергии связи арсенит-иона незначительно прочнее сорбируется дерново-слабоподзолистой почвой, однако разница в величинах энергии связи для различных типов почв невелика и находится в диапазоне 2,28–3,67 кДж/моль, что указывает на слабую фиксацию иона почвами. Вследствие малых сил взаимодействия ППК с арсенит-ионом последний обладает повышенной лабильностью и способен легко мигрировать в почвенном профиле, перемещаясь в подземные воды и открытые водоёмы. Высокую подвижность арсенит-ионов следует иметь в виду, проводя организацию экологического мониторинга особо опасных объектов, использующих в производственном цикле данные соединения.

Литература

1. Решетников С.М., Макарова Л.Л., Корнев В.И., Ионов Л.Б., Плетнев М.А. Результаты исследования почв и водоёмов в 30-километровой зоне г. Камбарки на содержание в них мышьяка и некоторых тяжёлых металлов // Вестник Удмуртского университета. 1994. Спецвыпуск. Вып. 3. С. 109–121.
2. Шумилова М.А. Содержание тяжёлых металлов в почвах Камбарского района // Вестник КИГИТ. 2014. №10 (52). С. 33–42.
3. Кургузкин М.Г., Фризоргер Г.Г. Специфические особенности и объём выполняемых работ РЦ СГЭК и М по УР в рамках обеспечения ведения системы государственного экологического контроля и мониторинга деятельности объектов по хранению и уничтожению химического оружия УР // Химическое разоружение-2009: итоги и аспекты технологических решений, экоаналитического контроля и медицинского монито-

ринга «СНЕМДЕТ-2009»: Сборник трудов III Всероссийской конференции с международным участием. Ижевск: ИПМ УрО РАН, 2009. С. 142–149.

4. Рыженко Б.Н., Черкасова Е.В., Лиманцева О.А. Модель формирования загрязнения подземных вод мышьяком.
2. Влияние сорбции // Геохимия. 2009. № 10. С. 1041–1049.
5. ГОСТ 17.4.3.01-83. Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб. М.: ИПК Изд-во Стандартов, 2004. 4 с.
6. ГОСТ 28168-89. Отбор проб. М.: Стандартинформ, 2008. 7 с.
7. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. М.: Изд-во МГУ, 1970. 487 с.
8. М-03-505-119-03. Методика количественного химического анализа. Определение металлов в питьевой, минеральной, природной, сточной воде и в атмосферных осадках атомно-абсорбционным методом. С-Пб., 2005. 28 с.
9. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids // J. Am. Chem. Soc. 1916. V. 38. No. 11. P. 2221–2295.
10. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1988. 464 с.
11. Rouquerol J., Rouquerol F., Sing R.S.W. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. Academic Press: London – San-Diego. 1999. 467 p.
12. Шумилова М.А., Петров В.Г. Адсорбция арсенит-иона некоторыми почвами Удмуртии // Теоретическая и прикладная экология. 2016. № 4. С. 56–62.
13. Никифорова Т.Е. Физико-химические основы хемосорбции ионов d-металлов модифицированными целлюлозосодержащими материалами: Дисс. ... докт. хим. наук. Иваново: ФГБОУ ВПО ИГХТУ. 2014. 365 с.
14. Hubbe M.A., Hasan S.H., Ducoste J.J. Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous systems: a review. 1. Metals // BioResources. 2011. V. 6 (2). P. 2181–2287.
15. Ghorai Subhashini, Pant K.K. Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina // Separation and Purification Technology. 2005. V. 42. P. 265–271.
16. Дубинин М.М., Радушкевич Л.В. К вопросу об уравнении характеристической кривой для активных углей // Докл. АН СССР. 1947. Т. 55. С. 331–334.
17. Дубинин М.М., Заверина Е.Д., Радушкевич Л.В. Современное состояние теории объёмного заполнения микропор углеродных адсорбентов // ЖФХ. 1991. № 1. С. 9–30.
18. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2004. 445 с.
19. Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Родионова М.В., Модина Е.А. Сорбция ионов цинка продуктами, содержащими целлюлозную и белковую составляющие // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2009. Т. 52. Вып. 3. С. 27–31.

20. Dalal R.C. Application of Dubinin-Radushkevich adsorption isotherm for phosphorus sorption of soil // *Soil Sci.* 1979. V. 128. No. 2. P. 65–69.

References

1. Reshetnikov S.M., Makarova L.L., Kornev V.I., Ionov L.B., Pletnev M.A. Results of studies of soils and reservoirs in the 30 kilometer zone of the city Kambarka on the maintenance of arsenic and some heavy metals // *Vestnik Udmurtskogo universiteta.* 1994. Spetsvyпуск. V. 3. P. 109–121 (in Russian).

2. Shumilova M.A. The content of heavy metals in the soils of Kambar district // *Vestnik KIGIT.* 2014. No. 10 (52). P. 33–42 (in Russian).

3. Kurguzkin M.G., Frizorger G.G. Specific peculiar properties and scope of work performed Regional Centre of the National Ecological Control and Monitoring (the RC NEC & M) of UR by within the framework of ensuring maintenance of the system of state environmental control and monitoring of the work of the chemical weapons storage and destruction plants of UR // *Chemical disarmament 2009: results and aspects of technological solutions, ecoanalytical control and medical monitoring "CHEMDET-2009": Sbornik trudov III Vserossiyskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem.* Izhevsk: IPM UrO RAN, 2009. P. 142–149 (in Russian).

4. Ryzhenko B.N., Cherkasova Ye.V., Limantseva O.A. The formation model of groundwater contamination with arsenic. 2. The influence of sorption // *Geokhimiya.* 2009. No. 10. P. 1041–1049 (in Russian).

5. GOST 17.4.3.01-83. Nature Conservancy. Soils. General requirements for sampling. Moskva: IPK Izd-vo Standartov, 2004. 4 p. (in Russian).

6. GOST 28168-89. Sampling. Moskva: Standartin-form, 2008. 7 p. (in Russian).

7. Arinushkina E.V. Guide to chemical analysis of soil. Moskva: Izd-vo MGU. 1970. 487 p. (in Russian).

8. M-03-505-119-03. Methods of quantitative chemical analysis. Determination of metals in drinking, mineral, natural, waste water and precipitation by atomic absorption method. Sankt-Petersburg: 2005. 28 p. (in Russian).

9. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids // *J. Am. Chem. Soc.* 1916. V. 38. No. 11. P. 2221–2295.

10. Frolov Yu.G. Course of Colloid Chemistry. Surface phenomena and disperse systems. M.: Khimiya. 1988. 464 p. (in Russian).

11. Rouquerol J., Rouquerol F., Sing R.S.W. Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and application. Academic Press: London – San-Diego, 1999. 467 p.

12. Shumilova M.A., Petrov V.G. Adsorption of arsenite by some soils of Udmurtia // *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya.* 2016. No. 4. P. 56–62 (in Russian).

13. Nikiforova T.Ye. Physico-chemical basis of chemisorption of d-metal ions by modified cellulose-containing materials: Diss. ... dokt. khim. nauk. Ivanovo, FGBOU VPO IGKHTU. 2014. 365 p. (in Russian).

14. Hubbe M.A., Hasan S.H., Ducoste J.J. Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous systems: a review. 1. Metals // *BioResources.* 2011. V. B (2). P. 2181–2287.

15. Ghorai Subhashini, Pant K.K. Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina // *Separation and Purification Technology.* 2005. V. 42. P. 265–271.

16. Dubinin M.M., Radushkevich L.V. On the equation of the characteristic curve for active coals // *Dokl. AN SSSR.* 1947. V. 55. P. 331–334 (in Russian).

17. Dubinin M.M., Zaverina E.D., Radushkevich L.V. Modern state of the theory of the volume filling of micropores of carbon adsorbents // *ZhFCh.* 1991. No. 1. P. 9–30 (in Russian).

18. Shchukin Ye.D., Pertsov A.V., Amelina Ye.A. Colloid Chemistry. M.: Vysshaya shkola, 2004. 445 p. (in Russian).

19. Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Rodionova M.V., Modina E.A. Sorption of zinc ions by products containing cellulose and protein components // *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya.* 2009. T. 52. V. 3. P. 27–31 (in Russian).

20. Dalal R.C. Application of Dubinin-Radushkevich adsorption isotherm for phosphorus sorption of soil // *Soil Sci.* 1979. V. 128. No. 2. P. 65–69.