

Применение моделей адсорбции при исследовании поглощения ионов никеля почвой

© 2024. М. А. Шумилова, к. х. н., в. н. с.,
Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН,
426067, Россия, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, д. 34,
e-mail: shumilovama@udman.ru

Проведена аппроксимация моделями адсорбции экспериментальных изотерм поглощения ионов никеля наиболее распространёнными типами почв Удмуртской Республики. Согласно модели Лэнгмюра, наибольшей поглотительной способностью по отношению к ионам никеля обладает дерново-подзолистая почва, наименьшей – серая лесная, дерново-карбонатная характеризуется средней способностью. Отрицательная величина энергии Гиббса указывает на самопроизвольный процесс поглощения ионов металла почвенным поглощающим комплексом (ППК). В соответствии с моделью Фрейндлиха у всех типов исследуемых почв энергия связи ион никеля – ППК уменьшается по мере заполнения поверхности, при этом исследуемые почвы характеризуются неоднородностью сорбционных центров. Модель Тёмкина является наименее репрезентативной при описании равновесия сорбции ионов никеля ППК, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия между адсорбированными частицами и энергетической гетерогенности адсорбционных центров. Обработка изотерм сорбции по модели Дубинина – Радушкевича свидетельствует о химической природе связи между поллютантом и ППК, причём практически одинаковой величиной средней свободной энергии адсорбции серой лесной и дерново-карбонатной почв и несколько меньшей у дерново-подзолистой почвы.

Ключевые слова: ионы никеля, почва, изотермы адсорбции, модель Лэнгмюра, модель Фрейндлиха, модель Тёмкина, модель Дубинина – Радушкевича.

Application of adsorption models in the study of nickel ion absorption by soil

© 2024. M. A. Shumilova ORCID: 0000-0001-5582-0258
Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences,
34, T. Baramzinoy St., Izhevsk, Russia, 426067,
e-mail: shumilovama@udman.ru

The aim of the presented work is to study the absorption of nickel ions by soils of the Udmurt Republic using four sorption models. Humus horizons (0–20 cm) of Albeluvisols Umbric, Leptosols Rendzinic and Phaeozems Albic soils widely distributed in Udmurtia were selected as objects of nickel adsorption research. According to the Langmuir model, good sorbents are characterized by high A_{\max} values and low K_L , therefore, the best sorbent of nickel ions is Albeluvisols Umbric ($A_{\max}=0.0562$ mol/kg, $K_L=2075.19$ dm³/mol), and a weaker absorber is Phaeozems Albic ($A_{\max}=0.0192$ mol/kg, $K_L=19474.48$ dm³/mol), Leptosols Rendzinic occupies an intermediate position ($A_{\max}=0.0289$ mol/kg, $K_L=14766.47$ dm³/mol). The negative value of the Gibbs energy ($\Delta G=-17.97$ kJ/mol for Albeluvisols Umbric, -22.59 kJ/mol for Leptosols Rendzinic and -23.24 kJ/mol for Phaeozems Albic) indicates the spontaneous nickel adsorption by soil absorbing complex (SAC). In accordance with the Freundlich model, in all types of studied soils, the nickel ion – SAC binding energy decreases as the surface is filled, herewith the studied soils are characterized by heterogeneity of sorption centers. The approximation coefficient of the Temkin model is in the range of 0.80–0.85, therefore, the discrepancy between the experimental data of the theoretical model indicates the absence of interaction between the adsorbed particles. The Dubinin – Radushkevich model allows us to determine the nature of adsorption forces, as well as the value of the average free energy of adsorption: $E=8,325$ kJ/mol in Albeluvisols Umbric, $9,5477$ kJ/mol in Leptosols Rendzinic and $9,6296$ kJ/mol in Phaeozems Albic. Consequently, chemisorption is characteristic of all soils, and proceeds by an ion-exchange mechanism.

Keywords: nickel ions, soil, adsorption isotherms, Langmuir model, Freundlich model, Temkin model, Dubinin – Radushkevich model.

За последние десятилетия рост промышленной деятельности привёл к ухудшению состояния некоторых экосистем, вызывая необходимость соблюдения положений, касающихся выбросов загрязняющих веществ различными техногенными источниками. Уравнение адсорбции адекватно описывает поведение поллютантов в почвах, что позволяет контролировать процессы загрязнения почвенного покрова [1, 2].

Известно, что никель относится к числу наиболее распространённых тяжёлых металлов, загрязняющих биосферу [3], при этом исследование его поглощения почвами Удмуртской Республики с использованием различных сорбционных моделей практически отсутствует.

Целью представленной работы является изучение адсорбции никеля почвами с помощью моделей адсорбции, что позволит оптимизировать мероприятия по предотвращению распространения ионов металла в природных средах с учётом особенностей его поведения в гумусированном слое почвы.

Материалы и методика исследования

В качестве объектов исследования адсорбции никеля выбраны гумусовые горизонты (0–20 см) дерново-сильнопodzолистой слабосмытой, дерново-карбонатной выщелоченной слабосмытой и серой лесной оподзоленной почв, широко распространённых в Удмуртии [4]. Все почвы обладают тяжело-суглинистым гранулометрическим составом, сформировались на покровных суглинках, дерново-карбонатная почва – при близком подстилании покровных отложений пермскими глинами. Образцы отобраны на участках,

не подверженных техногенному воздействию. Отбор и определение физико-химических свойств почв проводили по стандартным методам (ГОСТ 17.4.3.01-83 и ГОСТ 28168-89, [5]). Значение рН почвенных фильтратов устанавливали прямой потенциометрией на иономере И-160 МИ; точность определения не превышает 0,1%. Концентрацию кислоторастворимых форм ионов металлов определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией на приборе «Shimadzu-AA7000» по стандартной методике М-02-902-125-2005. Все экспериментальные показатели получены в трёх аналитических повторностях; опыт проводился в двух биологических параллелях; приведённые данные являются их средними величинами, относительное значение стандартного отклонения находится в пределах 6,0%. Реактивы, используемые для спектрального анализа, имели квалификацию «о.с.ч.». Физико-химические свойства почв представлены в таблице 1.

Дерново-подзолистая и серая лесная почвы слабокислые, дерново-карбонатная – близкая к нейтральным, они существенно отличаются по содержанию гумуса (табл. 1), что соответствует их типовым различиям. Однако сопутствующие процессы почвообразования (выщелачивание в дерново-карбонатных почвах, оподзоливание – в серых лесных, а также смытость верхних горизонтов почв и общность почвообразующих пород) обуславливают довольно близкие значения рН и содержания металлов, влияющих на сорбционные свойства почв.

Исходный ~0,1М раствор никеля готовили растворением навески кристаллогидрата NiSO₄·7H₂O квалификации «ч.д.а.», точную концентрацию раствора устанавливали спектрометрически.

Таблица 1 / Table 1
Физико-химические свойства исследуемых почв / Physico-chemical parameters of soils

№ п/п	Тип почвы Soil type	Гумус, % Humus, %	рН		Содержание металла, мг/кг Metal content, mg/kg		
			H ₂ O	KCl	Mn	Fe	Al
1	Дерново-сильнопodzолистая слабосмытая Albeluvisols Umbric*	1,58±0,13	6,23	5,22	2,89	149,27	4620,40
2	Дерново-карбонатная выщелоченная слабосмытая Leptosols Rendzinic	3,28±0,05	6,63	5,57	2,10	150,56	6753,20
3	Серая лесная оподзоленная Phaeozems Albic	4,74±0,01	6,41	5,37	2,22	131,98	4175,80

Примечание: * – названия почв даны в соответствии с международной классификацией World Reference Base for Soil Resources (WRB).

Note: * – soil types are given according to World Reference Base for Soil Resources (WRB).

Таблица 2 / Table 2

Уравнения моделей адсорбции / Equations of adsorption models

Модель Model	Нелинейная форма Non-linear form	Линейная форма Linear form	График Chart	Литература Literature
Лэнгмюр Langmuir (1)	$C_{адс} = A_{max} \frac{K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C}$	$\frac{1}{C_{адс}} = \frac{1}{A_{max}} + \frac{1}{A_{max} \cdot K_L \cdot C}$	$\frac{1}{C_{адс}}$ от $\frac{1}{C}$	[8]
Фрейндлих Freundlich (2)	$C_{адс} = K_F \cdot C^{1/n}$	$\lg C_{адс} = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C$	$\lg C_{адс}$ от $\lg C$	[9]
Тёмкин Temkin (3)	$C_{адс} = \frac{RT}{b_{Te}} \ln(A_{Te} C)$	$C_{адс} = \frac{RT}{b_{Te}} \ln A_{Te} + \frac{RT}{b_{Te}} \ln C$	$C_{адс}$ от $\ln C$	[10]
Дубинин – Радушкевич Dubinin – Radushkevich (4)	$C_{адс} = A_{D-R} \exp(-K_{D-R} \varepsilon^2)$ $\varepsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{c})$	$\ln C_{адс} = \ln A_{D-R} - K_{D-R} \varepsilon^2$	$\ln C_{адс}$ от ε^2	[11]

Для обеспечения сопоставимых условий взаимодействия ионов никеля с почвенным поглощающим комплексом (ППК) и минимизации влияния обменных реакций на сорбцию почвы исследования проводили на фоне 0,01М раствора CaCl₂ квалификации «ч.» с рН 6,8, при соотношении почва:раствор = 1:10. Воздушно-сухие почвенные образцы массой 18 г, измельчённые до размера частиц <0,1 мм, помещали в центрифужные колбы, к ним добавляли по 180 мл раствора с варьируемой от 0,0001 до 0,0028 М концентрацией никеля. Затем колбы с суспензиями взбалтывали два часа на ротаторе и отстаивали двое суток для установления химического равновесия, после чего пробы центрифугировали 10 мин со скоростью 2500 об./мин. В надосадочной жидкости определяли равновесную концентрацию ионов никеля. Количество поглощённых ионов металла рассчитывали по разности между исходными и равновесными концентрациями в жидкой фазе.

Результаты и обсуждение

Процесс адсорбции почвами тяжёлых металлов, в частности никеля, является сложным для описания, поскольку поглощение металла ППК может осуществляться одновременно по нескольким механизмам с преобладанием одного из них [6, 7].

Как правило, математическую корреляцию, играющую важную роль в моделировании адсорбционных систем, обычно представляют графически в виде соотношения между количеством поллютанта в твёрдой фазе и его

равновесной концентрацией в растворе. Следует отметить сложившуюся тенденцию при исследовании адсорбции загрязняющих веществ почвой, заключающуюся в изучении процесса с использованием нескольких моделей, что позволяет более объективно характеризовать явления, происходящие на границе ППК – поллютант.

Для количественного изучения адсорбционного процесса в гумусовом почвенном горизонте данные эксперимента исследовались на соответствие уравнениям двухкомпонентных сорбционных моделей: Лэнгмюра (для ограниченной адсорбции на монослое), Фрейндлиха (для неограниченной адсорбции), Тёмкина (с учётом сил взаимодействия между частицами адсорбата), а также модели Дубинина – Радушкевича (для адсорбции на тонкопористых сорбентах) (табл. 2).

В уравнениях (1–4) K_L, K_F, A_{Te}, K_{D-R} – константы адсорбции Лэнгмюра, Фрейндлиха, Тёмкина, Дубинина – Радушкевича соответственно; C_{адс} – количество компонента, адсорбированного твёрдой фазой, отнесённое к её массе (моль/кг); A_{max} – максимум адсорбции, или ёмкость монослоя Лэнгмюра, (моль/кг); C – равновесная концентрация компонента в растворе (моль/дм³); n – константа изотермы Фрейндлиха, характеризующая неоднородность поверхности; b_{Te} – константа, связанная с теплотой сорбции, (Дж/моль); A_{D-R} – теоретическая ёмкость сорбента (моль/кг); ε – потенциал Поляни; R – универсальная газовая постоянная (Дж/(моль·К)); T – абсолютная температура, К. Определение величин констант из (1)–(4) возможно графическим

способом путём построения зависимостей их линейных форм (табл. 2), либо расчётным способом методом линейных наименьших квадратов, что и было осуществлено в нашем эксперименте. Адекватность модели оценивали по величине коэффициента аппроксимации R^2 .

Изображённые на рисунке (а) зависимости сорбции катионов никеля тремя типами почв являются графическим выражением линеаризованной формы модели Лэнгмюра. Экспериментально полученные точки хорошо укладываются в прямолинейную зависимость. Значения параметров модели представлены в таблице 3.

В общем случае хорошие сорбенты, согласно уравнению (1), характеризуются высокими значениями A_{max} и низкими $-K_L$ [12], поэтому лучшим сорбентом ионов никеля является дерново-подзолистая почва (табл. 3), а более слабым поглотителем – серая лесная, дерново-карбонатная занимает промежуточное положение. Средство между адсорбатом и адсорбентом может быть оценено по величине безразмерного коэффициента разделения R_L [13, 14], вычисленного по формуле:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0}, \quad (5)$$

где C_0 – начальная концентрация ионов металла в растворе, моль/дм³. Величины коэффициента разделения (табл. 3) находятся в диапазоне от 0 до 1, что указывает на благоприятные условия сорбции. Рассчитанные значения коэффициента R_L также свидетельствуют об уменьшении сродства между ионами никеля и исследуемыми почвами в ряду: дерново-подзолистая – дерново-карбонатная – серая лесная.

Высокие значения коэффициентов аппроксимации (табл. 3) показывают, что сорбция ионов никеля исследуемыми типами

почв хорошо описывается моделью Ленгмюра, из чего следует, что сорбированные частицы взаимодействуют только с центрами сорбции ППК и не взаимодействуют друг с другом, поэтому на поверхности сорбента образуется мономолекулярный сорбционный слой. Данное положение подтверждается также и удовлетворительным совпадением экспериментальных и расчётных значений A_{max} для всех исследуемых типов почв в соответствии с величиной R^2 .

Константа адсорбционного равновесия K_L характеризует энергию взаимодействия адсорбата с адсорбентом: чем сильнее это взаимодействие, тем больше величина константы равновесия. Зная константу равновесия K_L , по уравнению 6 можно определить энергию Гиббса (ΔG) процесса адсорбции:

$$\Delta G = - RT \cdot \ln K, \quad (6)$$

Отрицательная величина энергии Гиббса (табл. 3) свидетельствует о самопроизвольном характере процесса адсорбции ППК никеля. Очевидно также, что чем меньшим числом сорбционных центров обладают почвы, тем более высокой энергией связи они характеризуются (серая лесная), и наоборот: большая адсорбционная ёмкость дерново-карбонатной почвы обуславливается меньшим сродством с ионом металла, т. е. меньшей избирательностью и соответственно меньшей энергией связи.

Один из основных постулатов модели Лэнгмюра – эквипотенциальность поверхности адсорбата, однако реальная почва не обладает таким свойством.

Модель изотермы Фрейндлиха широко используется для описания адсорбции растворённого вещества из раствора поверхностью твёрдого тела, линеаризованная форма поглощения ионов никеля исследуемыми

Таблица 3 / Table 3
 Параметры изотермы адсорбции Лэнгмюра ионов никеля почвами Удмуртии
 Parameters of the Langmuir adsorption isotherm of nickel ions by Udmurtia soils

Тип почвы Soil type	A_{max} , моль/кг mol/kg	K_L , дм ³ /моль dm ³ /mol	R^2	R_L	A_{max} эксперим. моль/кг A_{max} exper. mol/kg	$-G$, кДж/моль kJ/mol
Дерново-подзолистая Albeluvisols Umbric	0,0562	2075,19	0,999	0,331	0,0550	17,97
Дерново-карбонатная Leptosols Rendzinic	0,0289	14766,47	0,978	0,115	0,0255	22,59
Серая лесная Phaeozems Albic	0,0192	19474,48	0,992	0,092	0,0188	23,24

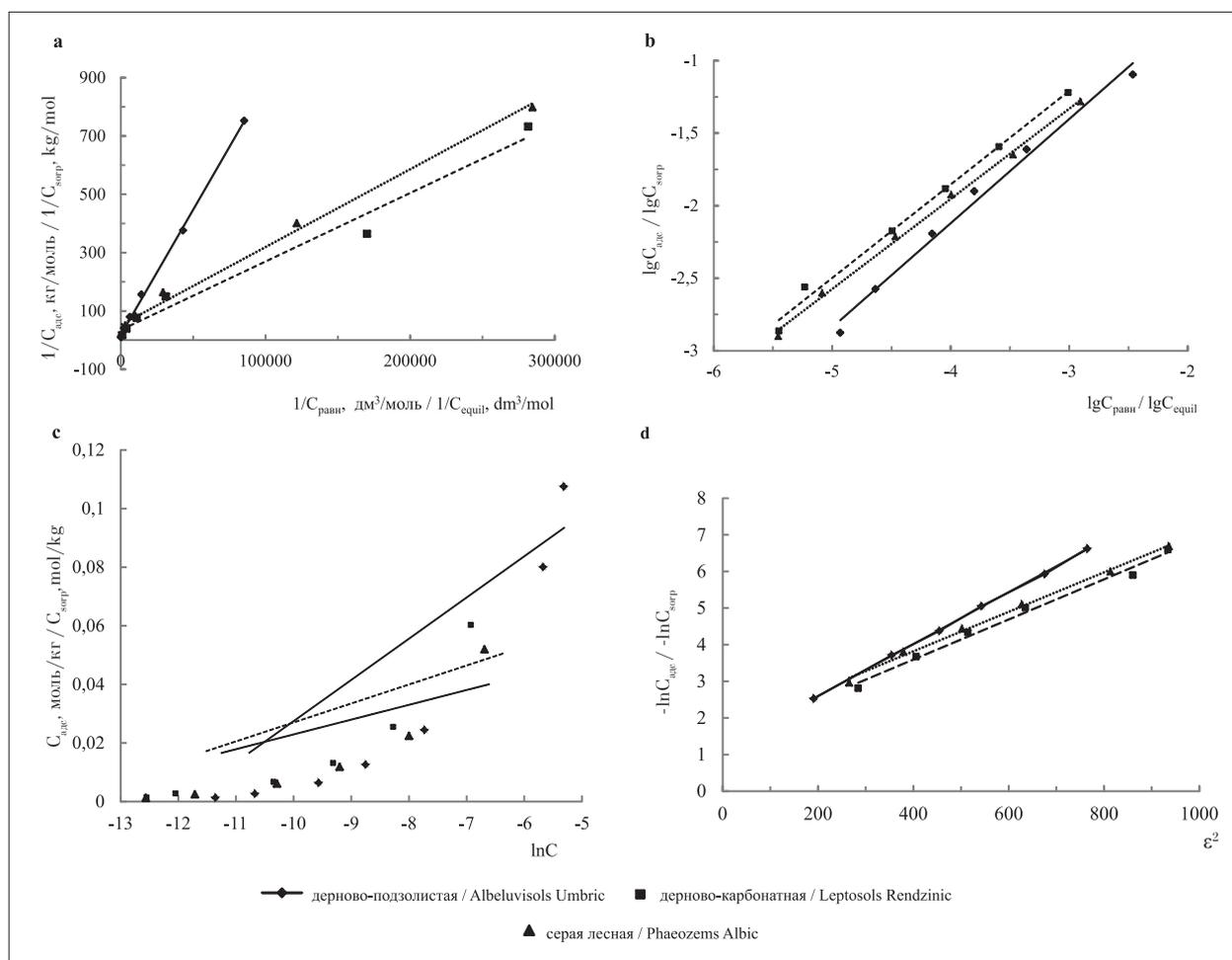


Рис. Линеаризованные изотермы адсорбции Лэнгмюра (а), Фрейндлиха (b), Тёмкина (с) и Дубинина – Радушкевича (d) ионов никеля разными типами почв
Fig. Linearized adsorption isotherms of Langmuir (a), Freundlich (b), Temkin (c) and Dubinin – Radushkevich (d) of nickel ions by by different types of soils

почвами представлена на рисунке (b). Высокие значения коэффициентов аппроксимации свидетельствуют об удовлетворительном совпадении экспериментальных данных с теоретическими положениями. Модель Фрейндлиха предполагает, что в первую очередь заполняются сорбционные центры с более сильной связывающей способностью и прочность сцепления уменьшается с увеличением степени заполнения. Для всех исследуемых нами типов почв данное утверждение правомерно, поскольку $n > 1$ (табл. 4) и энергия связи ион никеля – ППК уменьшается по мере заполнения поверхности. Значение параметра $1/n$ даёт представление о том, насколько интенсивны процессы адсорбции: поскольку найденные значения находятся в диапазоне от 0,5 до 1,0 (табл. 4), следовательно, процесс протекает довольно сложно [15]. С другой стороны, величину $1/n$ можно рассматривать как показатель неоднородности сорбционных

центров. Значение $1/n$ приближается к 0 по мере возрастания неоднородности и стремится к 1 при увеличении их однородности [16]. Анализ данных (табл. 4) свидетельствует, что исследуемые почвы характеризуются неоднородностью сорбционных центров ($1/n < 1$): наименьшим числом различных центров обладает дерново-подзолистая почва, в то время как дерново-карбонатная и серая лесная почвы характеризуются несколько большим разнообразием таких центров среди исследуемых типов почв.

Константа K_F характеризует ёмкость сорбента: чем больше её величина, тем большей адсорбционной способностью обладает вещество. Исходя из корреляции между K_F и A_{max} моделей сорбции Фрейндлиха и Лэнгмюра [17], данная модель также указывает на более высокую сорбционную способность дерново-подзолистой почвы по отношению к ионам никеля по сравнению с серой лесной почвой

и промежуточную сорбционную способность у дерново-карбонатной почвы (табл. 4).

Согласно модели Тёмкина теплота адсорбции частиц в монослое линейно снижается по мере заполнения слоя вследствие адсорбат-адсорбат межмолекулярного взаимодействия. Кроме того, данное уравнение характеризуется равномерным распределением энергии связывания частиц адсорбата с центрами адсорбции. Как видно (рис. с) экспериментально полученные точки неудовлетворительно согласуются с линеаризованной формой модели, и коэффициенты аппроксимации имеют невысокие значения. Таким образом, данная модель является наименее репрезентативной при описании равновесия сорбции ионов никеля ППК. Несоответствие экспериментальных данных теоретической модели свидетельствует об отсутствии взаимодействия между адсорбированными частицами и энергетической гетерогенности адсорбционных центров.

В последнее время к описанию сорбции различных веществ, в том числе ионов ТМ, на микропористых сорбентах, в частности, в почве, которую можно отнести к твёрдым сорбентам с развитой микропористой структурой, всё чаще подходят с позиций теории объёмного заполнения микропор (ТОЗМ), разработанной Дубининым, Радужкевичем и Астаховым [11, 18]. Обработка изотерм сорбции по модели Дубинина – Радужкевича позволяет определять природу адсорбционных сил, удерживающих частицы сорбата в порах

сорбента, по величине вычисленной средней свободной энергии адсорбции [19]. Построение изотерм сорбции в линейных координатах уравнения Дубинина-Радужкевича (рис. d) показало применимость модели (коэффициент аппроксимации ~0,99) для описания сорбции ионов Ni²⁺ из водных растворов ППК в области концентраций 1,0·10⁻⁴–2,8·10⁻³ моль/л, что позволяет определить величины констант уравнения A_{max} и k для исследуемых типов почв с достаточной точностью (табл. 5).

Максимумы адсорбции, определённые с помощью данной модели, для исследуемых типов почв полностью согласуются с полученными закономерностями классических моделей адсорбции: наибольшее значение – в дерново-подзолистой почве, наименьшее – в серой лесной, промежуточное значение в дерново-карбонатной почве. Согласно полученным данным для всех почв (табл. 5) имеет место хемосорбция, поскольку 8 < E < 16 кДж/моль [20] и процесс протекает по ионообменному механизму, причём у серой лесной и дерново-карбонатной почв практически с одинаковой величиной средней свободной энергии адсорбции, в то время как дерново-подзолистая имеет несколько меньшее значение этого показателя.

Для объективной оценки влияния некоторых почвенных параметров на процесс поглощения почвами ионов никеля были рассчитаны коэффициенты корреляции между величиной максимальной адсорбции A_{max}, энергией связи E и энергией Гиббса ΔG и не-

Таблица 4 / Table 4

Константы уравнений изотерм сорбции почвами Удмуртии ионов никеля
 Constants of equation of sorption isotherms of nickel ions by Udmurtia soils

Тип почвы Soil type	Уравнение Фрейндлиха the Freundlich equation				Уравнение Тёмкина the Temkin equation		
	K _F , дм ³ /моль dm ³ /mol	n	1/n	R ²	A _{T0} , дм ³ /моль dm ³ /mol	b _{T0} , кДж/моль kJ/mol	R ²
Дерново-подзолистая Albeluvisols Umbric	4,915	1,420	0,704	0,992	33702,2	144,303	0,859
Дерново-карбонатная Leptosols Rendzinic	4,040	1,619	0,618	0,996	147582	265,925	0,794
Серая лесная Phaeozems Albic	3,398	1,610	0,621	0,997	133642	313,869	0,807

Таблица 5 / Table 5

Параметры модели Дубинина – Радужкевича / Parameters of the Dubinin – Radushkevich model

Тип почвы / Soil type	A _{max} , моль/кг mol/kg	k, моль ² /кДж mol ² /kJ	R ²	E, кДж/моль kJ/mol
Дерново-подзолистая / Albeluvisols Umbric	0,3311	0,0072	0,999	8,33
Дерново-карбонатная / Leptosols Rendzinic	0,2461	0,0055	0,989	9,55
Серая лесная / Phaeozems Albic	0,1888	0,0054	0,996	9,63

Таблица 6 / Table 6

Корреляция параметров адсорбции никеля с некоторыми свойствами почв
Correlation of nickel adsorption parameters with some soil properties

Параметр адсорбции Adsorption parameter	Гумус, % Humus, %	pH	Mn	Fe	Al
Величина максимальной адсорбции, A_{\max} Maximum adsorption value, A_{\max}	+0,934	-0,882	+0,922	+0,657	-0,106
Энергия связи, E / Bond energy, E	+0,912	+0,771	-0,981	-0,495	+0,301
Энергия Гиббса, ΔG / Gibbs Energy, ΔG	+0,934	+0,807	-0,968	-0,544	-0,106

которыми характеристиками, определяющими сорбционную способность почв и способными влиять на эти константы (табл. 6).

В соответствии с полученными данными видно, что на величину прочности связи ионов никеля с ППК оказывают влияние ряд факторов, что отражается на знаке и величине корреляции. Анализ зависимости величины максимальной адсорбции от почвенных показателей указывает на ведущую роль гумуса, а также соединений марганца, железа и величины pH в поглощении почвой ионов никеля, что соответствует литературным данным [21]. Полученные зависимости находятся в согласии с выводами из изотерм Фрейндлиха и Дубинина – Радушкевича, что процесс адсорбции протекает достаточно сложно, как можно предположить, с участием ионообменного механизма и образованием внешнесферных комплексов. Наибольшее влияние на величину энергии связи и энергию Гиббса также оказывает содержание марганца, органических веществ и pH почвенной вытяжки.

Заключение

Проведённые в статических условиях исследования адсорбции почвой ионов никеля показали, что полученные экспериментально изотермы хорошо описываются классическими моделями адсорбции и моделью Дубинина – Радушкевича. Согласно модели Лэнгмюра, лучшим сорбентом ионов никеля является дерново-подзолистая почва, а более слабым поглотителем – серая лесная, дерново-карбонатная занимает промежуточное положение. По-видимому, это обусловлено преобладанием в дерново-подзолистой почве механизма специфической сорбции никеля полуторными оксидами в отличие от двух других типов почв, в которых преобладают ионообменные реакции (неспецифическая сорбция) на обменных позициях гумусовых кислот.

Отрицательная величина энергии Гиббса свидетельствует о самопроизвольном характере процесса адсорбции ППК никеля. В соот-

ветствии с моделью Фрейндлиха процесс поглощения ионов металла почвой протекает достаточно сложно, так как исследуемые почвы характеризуются неоднородностью сорбционных центров: наименьшим числом различных центров обладает дерново-подзолистая почва, в то время как дерново-карбонатная и серая лесная почвы характеризуются несколько большим разнообразием таких центров среди исследуемых типов почв. Модель Тёмкина является наименее репрезентативной при описании равновесия сорбции ионов никеля ППК, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия между адсорбированными частицами и энергетической гетерогенности адсорбционных центров. Согласно модели Дубинина – Радушкевича у всех почв адсорбция имеет химическую природу, у серой лесной и дерново-карбонатной почв процесс протекает практически с одинаковой величиной средней свободной энергии адсорбции, в то время как дерново-подзолистая имеет несколько меньшее значение. Наибольшее влияние на прочность фиксации ППК ионов никеля оказывают такие показатели почвы, как содержание гумуса, железа, марганца и pH.

Литература

1. Коршунова В.А., Лодыгин Е.Д., Чарыкова М.В., Чуков С.Н. Сорбционное взаимодействие ионов золота и его элементов-спутников с гуминовыми кислотами торфянисто-подзолистых почв // Теоретическая и прикладная экология. 2020. № 3. С. 66–71. doi: 10.25750/1995-4301-2020-3-066-071
2. Шумилова М.А., Петров В.Г. Адсорбционные модели для описания равновесия в системе арсенит-ион – почва // Теоретическая и прикладная экология. 2017. № 4. С. 32–38. doi: 10.25750/1995-4301-2017-4-032-038
3. Аристархов А.Н., Харитонов А.Ф. Состояние и методология прогноза загрязнения почв тяжёлыми металлами // Плодородие. 2002. № 3. С. 22–24.
4. Ковриго В.П. Почвы Удмуртской Республики. Ижевск: РИО Ижевская ГСХА, 2004. 490 с.
5. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. М.: МГУ, 1970. 487 с.

6. Ramachandran V., D'Souza S.F. Adsorption of nickel by Indian soils // *J. Soil Sci. Plant Nutr.* 2013. V. 13. No. 1. P. 165–173. doi: 10.4067/S0718-95162013005000015

7. Шумилова М.А., Петров В.Г. Исследование механизмов поглощения ионов никеля почвой Удмуртии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2020. Т. 20. № 5. С. 594–601. doi: 10.17308/sorpchrom.2020.20/3052

8. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part 1. Solids // *J. Am. Chem. Soc.* 1916. V. 38. No. 11. P. 2221–2295. doi: 10.1021/ja02268a002

9. Freundlich H.M.F. Over the adsorption in solution // *J. Phys. Chem.* 1906. V. 57. P. 385–470.

10. Темкин М.И., Пыжёв В.А. Кинетика синтеза аммиака на промотированном железном катализаторе // *Журн. физ. химии.* 1939. Т. 13. № 7. С. 851–867.

11. Дубинин М.М., Радускевич Л.В. К вопросу об уравнении характеристической кривой для активных углей // *Доклады АН СССР.* 1947. Т. 55. С. 331–334.

12. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.

13. Hubbe M.A., Hasan S.H., Ducoste J.J. Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous systems: a review. 1. Metals // *BioRes.* 2011. V. 6. No. 2. P. 2181–2287. doi: 10.15376/biores.6.2.2161-2287

14. Ghorai S., Pant K.K. Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina // *Sep. Purify. Technol.* 2005. V. 42. No. 3. P. 265–271. doi: 10.1016/j.seppur.2004.09.001

15. Халил А.С., Серпокрялов Н.С., Смоляниченко А.С., Старовойтов С.В. Математическое описание сорбции на модифицированной рисовой соломе // *Инженерный вестник Дона.* 2018. № 1 [Электронный ресурс] <http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2018/4650> (Дата обращения: 18.08.2023).

16. Соколова Т.А., Трофимов С.Я. Сорбционные свойства почв. Адсорбция. Катионный обмен. Тула: Гриф и К, 2009. 172 с.

17. Riffaldi R., Levi-Minzi R., Soldatini G.F. Pb adsorption by soils. II. Specific adsorption // *Water Air Soil Pollut.* 1976. V. 6. No. 1. P. 119–128. doi: 10.1007/BF00158720

18. Дубинин М.М., Заверина Е.Д., Радускевич Л.В. Современное состояние теории объёмного заполнения микропор углеродных адсорбентов // *Журн. физ. хим.* 1991. № 1. С. 9–30.

19. Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Родионова М.В., Модина Е.А. Сорбция ионов цинка продуктами, содержащими целлюлозную и белковую составляющие // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2009. Т. 52. № 3. С. 27–31.

20. Farooq U., Kozinski J.A., Khan M.A., Athar M. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – a review of recent literature // *Bioresour. Technol.* 2010. V. 101. No. 14. P. 5043–5053. doi: 10.1016/j.biortech.2010.02.030

21. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 439 с.

References

1. Korshunova V.A., Lodygin E.D., Charykova M.V., Chukov S.N. Sorption interaction of gold ions and its pathfinder elements with humic acids of peat-podzolic soils // *Theoretical and Applied Ecology.* 2020. No. 3. P. 66–71 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-3-066-071

2. Shumilova M.A., Petrov V.G. Adsorption models for describing the equilibrium in the arsenite-ion – soil system // *Theoretical and Applied Ecology.* 2017. No. 4. P. 32–38 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2017-4-032-038

3. Aristarkhov A.N., Kharitonova A.F. The status and methodology of the forecast of soil contamination with heavy metals // *Plodorodiye.* 2002. No. 3. P. 22–24 (in Russian).

4. Kovrigo V.P. Soils of the Udmurt Republic. Izhevsk: RIO Izhevskaya GSKhA, 2004. 490 p. (in Russian).

5. Arinushkina E.V. Guide to chemical analysis of soil. Moskva: Izdatelstvo MGU, 1970. 487 p. (in Russian).

6. Ramachandran V., D'Souza S.F. Adsorption of nickel by Indian soils // *J. Soil Sci. Plant Nutr.* 2013. V. 13. No. 1. P. 165–173. doi: 10.4067/S0718-95162013005000015

7. Shumilova M.A., Petrov V.G. A study of the mechanisms of adsorption of nickel ions by different types of soils in Udmurtia // *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy.* 2020. V. 20. No. 5. P. 594–601 (in Russian). doi: 10.17308/sorpchrom.2020.20/3052

8. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids Part 1. Solids // *J. Am. Chem. Soc.* 1916. V. 38. No. 11. P. 2221–2295. doi: 10.1021/ja02268a002

9. Freundlich H.M.F. Over the adsorption in solution // *J. Phys. Chem.* 1906. V. 57. P. 385–471.

10. Tempkin M.I., Pyzhev V.A. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst // *Zhurnal fizicheskoy khimii.* 1939. V. 13. No. 7. P. 851–867 (in Russian).

11. Dubinin M.M., Radushkevich L.V. Equation of the characteristic curve of activated charcoal // *Doklady AN SSSR.* 1947. V. 55. P. 331–334 (in Russian).

12. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, surface area and porosity. Moskva: Mir, 1984. 310 p. (in Russian).

13. Hubbe M.A., Hasan S.H., Ducoste J.J. Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous systems: a review. 1. Metals // *BioRes.* 2011. V. 6. No. 2. P. 2181–2287. doi: 10.15376/biores.6.2.2161-2287

14. Ghorai S., Pant K.K. Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina // *Sep. Purify. Technol.* 2005. V. 42. No. 3. P. 265–271. doi: 10.1016/j.seppur.2004.09.001

15. Khalil A.S., Serpokrylov N.S., Smolyanichenko A.S., Starovoitov S.V. Mathematical description of sorption on modified rice straw // *Engineering Journal of Don.* 2018.

No. 1 [Internet resource] <http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2018/4650> (Accessed: 18.08.2023).

16. Sokolova T.A., Trofimov S.Ya. Sorption properties of soils. Adsorption. Cation exchange. Tula: Grif and K, 2009. 172 p. (in Russian)

17. Riffaldi R., Levi-Minzi R., Soldatini G.F. Pb adsorption by soils. II. Specific adsorption // *Water Air Soil Pollut.* 1976. V. 6. No. 1. P. 119–128. doi: 10.1007/BF00158720

18. Dubinin M.M., Zaverina E.D., Radushkevich L.V. Modern state of the theory of the volume filling of micropores of carbon adsorbents // *Zhurnal fizicheskoy khimii.* 1991. No. 1. P. 9–30 (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 vysshikh uchebnykh zavedenii. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya.* 2009. V. 52. No. 3. P. 27–31 (in Russian).

20. Farooq U., Kozinski J.A., Khan M.A., Athar M. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – a review of recent literature // *Bioresour. Technol.* 2010. V. 101. No. 14. P. 5043–5053. doi: 10.1016/j.biortech.2010.02.030

21. Kabata-Pendias A., Pendias H. Trace elements in soils and plants. Moskva: Mir, 1989. 439 p. (in Russian).