

УДК 631.4

Термодесорбция нефтепродуктов и тяжелых металлов в почвах агломерации Волгоград – Волжский

Капля Вероника Николаевна, Околелова Алла Ароновна, Корчагина Мария Павловна

Волгоградский государственный технический университет, г. Волгоград, Россия; veronikazaikina@mail.ru

Аннотация:

Термическую десорбцию (термодесорбцию) применяют для ускорения экстракции из почвы большого количества высокомолекулярных углеводородов (в т.ч. нефтепродуктов). Ее проводили при воздействии повышенных температур и давления в автоклаве MLS – 3020 U (SANVO, Япония) при 1,5 атм (122 °С), и прогревали в сухожаровом шкафу ШС–80–01 при 170 °С в течение 40 минут .

Цель работы: изучение особенностей закрепления нефтепродуктов и тяжелых металлов в почвах агломерации, изменения их концентрации в почве при воздействии повышенных температур и давления (термодесорбции).

В данной статье представлены сведения о содержании нефтепродуктов и тяжелых металлов в светло-каштановых и аллювиальных почвах агломерации Волгоград – Волжский, и впервые об изменении их содержания в почве после термической десорбции. Нами также впервые были использованы аналогичные условия для определения тяжелых металлов в почвах.

Концентрация нефтепродуктов после термодесорбции в почве увеличивается в 1,22–1,50 раза. Увеличение концентрации НП после термодесорбции происходит в связи с тем, что значительная их часть, представленная легкими фракциями, испаряется в первые недели после попадания в почву, а тяжелые фракции сорбируются минеральной частью почвы, а в результате десорбции освобождаются.

Концентрации ТМ после термодесорбции практически вдвое меньше, чем их валовых форм. Предполагаем, что подвижные фракции (кислото- и водорастворимые) при заданных температуре и давлении испаряются, а в результате десорбции элементы высвобождаются из комплексов.

Ключевые слова: тяжелые металлы (ТМ), нефтепродукты (НП), органический углерод, светло-каштановая почва, аллювиальная почва, термическая десорбция.

Eng.

Thermal desorption of petroleum products and heavy metals in soils of the Volgograd–Volzhsky agglomeration

Kaplya Veronika N., Okolelova Alla A., Korchagina Mariya P.

Volgograd state technical University, Volgograd, Russia; veronikazaikina@mail.ru

Abstract: Thermal desorption is used to accelerate the extraction of large amounts of high–molecular hydrocarbons (including petroleum products) from the soil. It was carried out under the influence of high temperatures and pressure in the autoclave MLS – 3020 U (SANVO, Japan) at 1.5 atm (122 ° C), and warmed in a dry oven SHS–80–01 at 170 ° C for 40 minutes .

Purpose: to study the features of fixing petroleum products and heavy metals in agglomeration soils, changes in their concentration in the soil under the influence of high temperatures and pressure (thermal desorption).

This article presents information on the content of petroleum products and heavy metals in light chestnut and alluvial soils of the Volgograd–Volzhsky agglomeration, and for the first time – changes in their content in the soil after thermal desorption. For the first time we used similar conditions for determination of heavy metals in soils.

The concentration of petroleum products after thermal desorption in the soil increases by 1.22–1.50 times. The increase in the concentration of petroleum products after thermal desorption occurs due to the fact that a significant part of them, represented by light fractions, evaporates in the first weeks after entering the soil, and heavy fractions are sorbed by the mineral part of the soil, and as a result of desorption are released.

The concentration of heavy metals after thermal desorption are almost twice less than their gross forms. We assume that the mobile fractions (acid – and water–soluble) at a given temperature and pressure evaporate, and as a result of desorption elements are released from the complexes.

Key words: heavy metals (HM), petroleum products (PP), organic carbon, light–brown soil, alluvial soil, thermal desorption.

Почвенный покров городов подвержен сильнейшему антропогенному воздействию. Все большие площади экранируются асфальтовыми покрытиями, а открытые участки неуклонно деградируют. Ежегодно наблюдается накопление в почве поллютантов. Приоритетными среди них являются тяжелые металлы, обладающие явным канцерогенным действием [7] .

В черте агломерации Волгоград – Волжский находится много источников антропогенного загрязнения окружающей среды (химические и металлургические предприятия, АЗС, транзитные автомагистрали, железнодорожная сеть и др.). Это – главная причина мощного потока поллютантов (нефтепродуктов, тяжелых металлов и др.), концентрирующихся в почвах урболандшафтов региона [8]. Научный и практический интерес представляют исследования по содержанию нефтепродуктов и тяжелых металлов в почвах агломерации Волгоград – Волжский при различной антропогенной нагрузке, а также формы их нахождения.

Материал и методы исследования Объекты исследования расположены на территории агломерации Волгоград – Волжский.

Их можно разделить по типу почв:

–светло-каштановая песчаная почва: АЗС № 3 г. Волжского, автодорога № 7/13, в 300 м от сталеплавильного цеха ОАО «Волжский трубный завод»;

–светло-каштановая глинистая почва: АЗС № 1, г. Волжского, автодорога № 7/11, в 800 м от ОАО «Волжский трубный завод»;

–аллювиальная дерновая песчаная почва: Речной порт г. Волжского, в 8,7 км от АО «Волгоградский металлургический комбинат «Красный Октябрь» и в 3 км от Волжской ГЭС. Отбор проб и подготовку почв к анализу проводили по ГОСТу 17.4.3.01–83.

Концентрацию органического углерода (Сорг) в изучаемых образцах почв определяли по И. В. Тюрину, концентрацию нефтепродуктов (НП) в исходной почве и после термодесорбции – на приборе "Концентратомер КН–2М" в соответствии с ПНД Ф 14.1:2:4.256–09 (ФР.1.31.2010.07434). Все определения делали в трехкратной повторности.

Анализ валового состава тяжелых металлов (Zn, Ni и Cu) в почвенных образцах проводили рентгенофлуоресцентным методом на приборе рентгеновском «Спектроскан МАКС–GV» согласно ГОСТ 33850–2016 [3], погрешность прибора – 0,5 %. Валовое содержание Zn, Ni и Cu после термодесорбции определили методом атомно–абсорбционной спектроскопии на атомно–абсорбционном спектрометре «МГА–915» по МУ ЦИНАО 1992 [4], погрешность – 15–20 %.

Термическая десорбция. Процесс термической десорбции нефтепродуктов и тяжелых металлов изучали при проведении автоклавирования в автоклаве MLS – 3020 U (SANVO, Япония) при 1,5 атм (122 °С), и прогревали в сушильном шкафу ШС–80–01 при 170°С в течение 40 минут в соответствии с [5].

Для извлечения высокомолекулярных углеводов из исходной почвы и после процесса термодесорбции использовали метод автоматизированной ускоренной экстракции в субкритических условиях в аппарате Сокслета. Этот метод позволяет извлекать из почвы большое количество высокомолекулярных углеводов, в том числе и биогенного происхождения, благодаря снижению времени экстракции по сравнению с экстракцией на твердых и полутвердых образцах в течение нескольких суток с использованием аппарата Сокслета до нескольких минут [6].

Результаты исследования и их обсуждение Нами впервые проведены исследования по изучению процессов термической десорбции нефтепродуктов и тяжелых металлов в светло-каштановых и аллювиальных почвах.

Нефтепродукты Возможность десорбции нефтепродуктов, находящихся в почве в закрепленном состоянии, определяли с помощью автоклавирования, которое можно сопоставить с крекингом нефти. При термическом крекинге углеводороды расщепляются под воздействием высоких температур и повышенного давления. Каталитический крекинг происходит при нормальном давлении с использованием в качестве катализаторов силикатов [10]. Содержание нефтепродуктов до и после термодесорбции представлено в таблице 1 и на рис. 1.

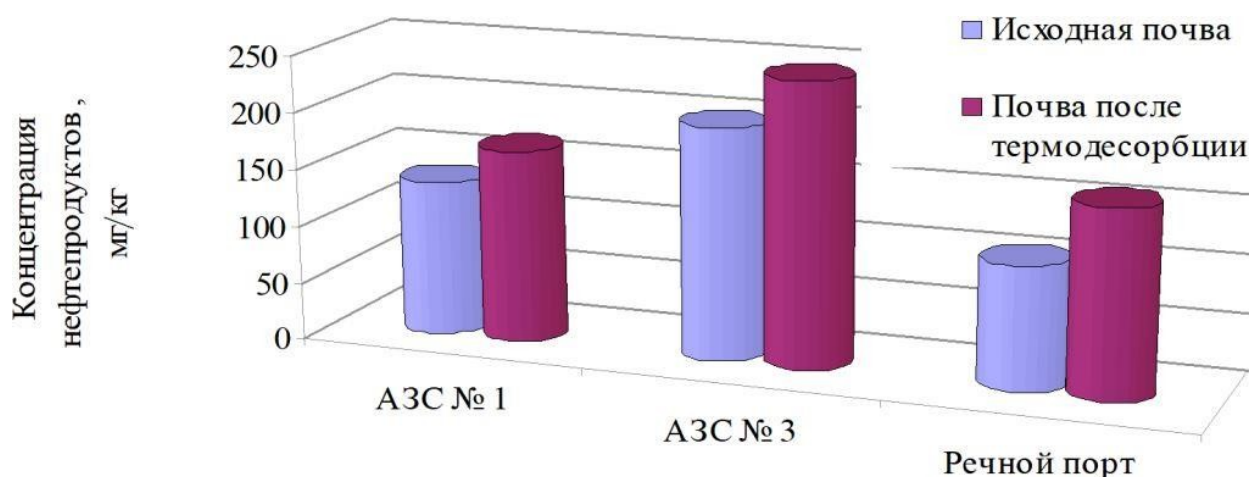


Рис. 1 – Концентрация нефтепродуктов в исходной почве и изменение их содержания при термической десорбции

Для того, чтобы проводить сравнение содержания органического углерода (гумуса) и нефтепродуктов предлагаем привести их к одним единицам измерения в системе СИ, в проценты [5]:

$$\% = z / 100z$$

$$z / 100z = (мг \cdot 10^{-3}) / (кг \cdot 10) = мг / кг \cdot 10^{-4} = \%$$

$$мг / кг = \% \cdot 10^4$$

Таблица 1 – Содержание нефтепродуктов и органического углерода в почве до и после термодесорбции

Объекты	Тип почвы и грансостав	Содержание нефтепродуктов			Органический углерод (Сорг) до термодесорбции	
		до термодесорбции		после термодесорбции (НПвал), мг/кг	%	мг/кг * 10 ⁴
		мг/кг	% от НПвал			
АЗС № 1	светло-каштановая глинистая	135	80	168	0,82	0,82
АЗС № 3	светло-каштановая песчаная	202	82	247	2,74	2,74
Речной порт	аллювиальная песчаная	108	67	162	0,55	0,55

Примечание: за валовое принято содержание НП в почве с учетом фракций, прочно закрепленных в почве.

Анализ таблицы 1 позволил сделать следующие закономерности. Наибольшее содержание нефтепродуктов (НП) до и после термодесорбции выявлено в светло-каштановой песчаной почве АЗС № 3 (202 и 247 мг/кг соответственно), а наименьшее – в аллювиальной песчаной почве Речпорта (108 и 162 мг/кг соответственно).

Ранее в 2013 г. уже было определено содержание нефтепродуктов флуориметрическим методом на приборе «Флюорат-02-3 м» в светло-каштановых почвах АЗС № 1 (НП=4,40 %) и АЗС № 3 (НП= 81,27 %), что несмотря на значительную разницу подтверждает, что почва АЗС № 3 больше загрязнена нефтепродуктами. Почвенный покров исследуемых АЗС оценивается как сильно и очень сильно загрязненный [9].

Наблюдается закономерность соответствия наибольшего содержания нефтепродуктов максимальной концентрации органического углерода в почве и наоборот.

При пересчете содержания органического углерода в мг/кг, очевидно, что концентрация НП по сравнению с концентрацией органического углерода незначительна.

Концентрация нефтепродуктов после термодесорбции в почве увеличивается в 1,22 в светло-каштановой песчаной почве АЗС № 3, в 1,24 раза – в светло-каштановой глинистой почве АЗС № 1 и в 1,50 раза – в аллювиальной песчаной почве Речного порта. Диапазон изменений практически сопоставимый, что подтверждает одинаковую долю сорбированных органических соединений в почвах не зависимо от их типа, гранулометрического состава и концентрации нефтепродуктов.

Количество НП в почвах после термодесорбции увеличилось на 33 мг/кг в светло-каштановой глинистой почве АЗС № 1, на 45 мг/кг – в светло-каштановой песчаной почве АЗС № 3, на 54 мг/кг – в аллювиальной песчаной почве Речного порта.

Полученные результаты позволяют предположить, что под действием температуры и давления возможен процесс термической десорбции, разрушение химических связей, в результате чего органические компоненты высвобождаются из глиногумусовых и песчаногумусовых комплексов.

Увеличение концентрации НП после термодесорбции происходит в связи с тем, что значительная их часть, представленная легкими фракциями, испаряется в первые недели после попадания в почву, а тяжелые фракции сорбируются минеральной частью почвы, а в результате десорбции освобождаются.

Тяжелые металлы Большая их часть сконцентрирована в твердой фазе почвы. Существуют также обменные формы, находящиеся в почвенно-поглощающем комплексе, обуславливающие физико-химический тип обмена, а также формы, сосредоточенные в составе солей, и обуславливающие химический тип обмена. Сумма всех этих форм составляет валовое содержание тяжелых металлов в почве.

Ученые выделяют пять механизмов закрепления тяжелых металлов в комплексах почв: образование внешнесферных поверхностных и многоядерных комплексов, внутрисферных изолированных комплексов, а также образования путем гомогенного осаждения и диффузии в решетку почвенного минерала [11–23].

Валовое содержание тяжелых металлов (ТМ) до и после термодесорбции приведены в таблице 2 и на рис. 2.

Таблица 2– Валовое содержание ТМ до и после термодесорбции

Объект	Cu			Zn			Ni		
	до термодесорбции (Сивал), мг/кг	после термодесорбции		до термодесорбции (Znвал), мг/кг	после термодесорбции		до термодесорбции (Niвал), мг/кг	после термодесорбции	
		мг/кг	% от Сивал		мг/кг	% от Znвал		мг/кг	% от Niвал
ПДК	33			100			20		
АЗС № 1	55,34	28,40	51,32	77,06	77,06	100,00	55,79	29,60	53,06
АЗС № 3	43,32	20,40	47,09	162,09	75,80	46,76	37,33	25,60	68,58
Речной порт	64,13	16,40	25,57	73,77	42,40	57,48	65,12	40,80	62,65
Среднее	37,28	68,30	41,33	86,88	53,36	68,08	39,18	32,00	61,43

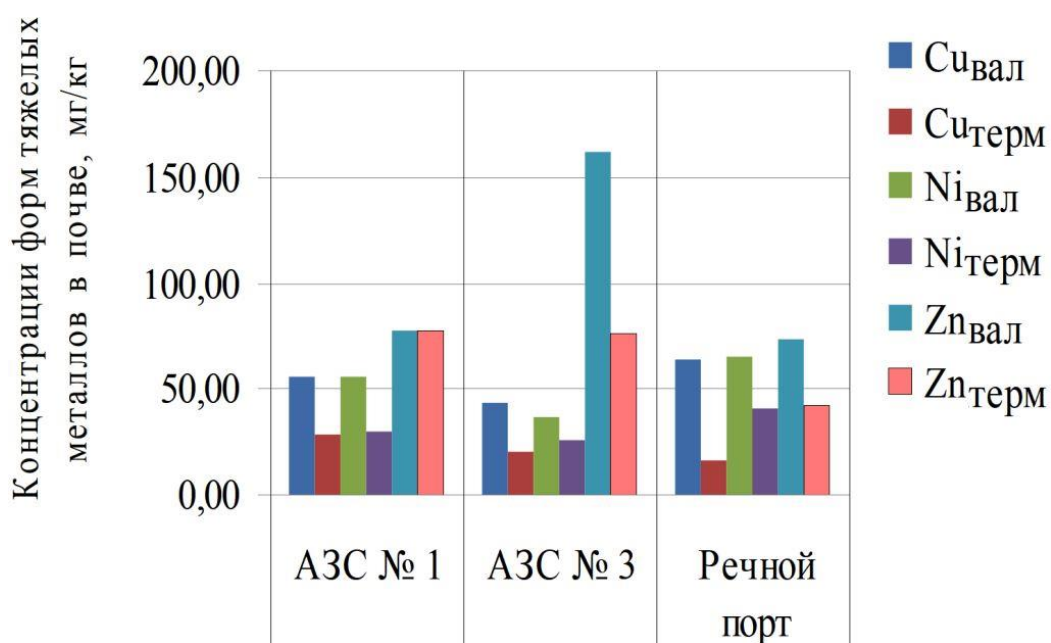
Из анализа таблицы 2 очевидно, что валовое содержание Cu и Ni превышает ПДК во всех почвах в 1,31–1,94 и 1,87–2,79 раза соответственно, Zn – локально только в светло-каштановой песчаной почве АЗС № 3, в 1,62 раза. После автоклавирования только концентрация Ni превышает ПДК во всех объектах в 1,28–2,04 раза.

Медь. До термодесорбции максимальное содержание Cu выявлено в аллювиальной песчаной почве Речпорта (64,13 мг/кг), а минимальное – в светло-каштановой песчаной почве АЗС № 3 (43,32 мг/кг). После термодесорбции наибольшая концентрация Cu в светло-каштановой глинистой почве АЗС № 1 (28,40 мг/кг), а наименьшая – в аллювиальной песчаной почве Речпорта (16,40 мг/кг). Концентрация меди после термодесорбции уменьшилась на 22,92 мг/кг в светло-каштановой песчаной почве АЗС № 3, на 26,94 мг/кг – в светло-каштановой глинистой почве АЗС № 1, на 47,73 мг/кг – в аллювиальной песчаной почве Речного порта. Содержание меди после термодесорбции составляет 25,57–51,32% от Сивал.

Цинк. До термодесорбции наибольшее содержание Zn обнаружено в светло-каштановой песчаной почве АЗС № 3 (162,09 мг/кг), а минимальное – в аллювиальной песчаной почве Речпорта (73,77 мг/кг). После термодесорбции наибольшая концентрация Zn выявлена в светло-каштановой глинистой почве АЗС № 1 (77,06 мг/кг), а наименьшая – в аллювиальной песчаной почве Речпорта (42,40 мг/кг). Концентрация цинка после термодесорбции ниже на 31,37 мг/кг для аллювиальной песчаной почвы Речного порта, что составляет 57,48 % от Zn вал и ниже на 86,29 мг/кг для светло-каштановой песчаной почвы АЗС № 3, что составляет 46,76% от Zn вал, а для АЗС № 1 концентрация цинка не изменяется после термодесорбции.

Никель. До термодесорбции максимальная концентрация Ni наблюдается в аллювиальной песчаной почве Речпорта (65,12 мг/кг), а минимальная – в светло-каштановой песчаной почве АЗС № 3 (37,33 мг/кг). После термодесорбции наибольшее содержание Ni обнаружено в аллювиальной песчаной почве Речпорта (40,80 мг/кг), а наименьшее – в светло-каштановой песчаной почве АЗС № 3 (25,60 мг/кг). Концентрация никеля после термодесорбции ниже на 11,73 мг/кг – для светло-каштановой песчаной почвы АЗС № 3, на 24,32 мг/кг – для аллювиальной песчаной почвы Речного порта, на 26,19 мг/кг – для светло-каштановой глинистой почвы АЗС № 1. Содержание никеля после термодесорбции составляет 53,06–68,58% от Ni вал.

ТМ после термодесорбции практически вдвое меньше, чем их валового содержания. Предполагаем, что подвижные фракции (кислото- и водорастворимые) при заданных температуре и давлении испаряются, а в результате десорбции элементы высвобождаются из комплексов.



Примечание: подстрочные индексы вал, терм – валовое содержание тяжелого металла в почве до и после термодесорбции

Рис. 2 – Концентрации разных форм тяжелых металлов в светло-каштановых и аллювиальных почвах агломерации Волгоград – Волжский

На рис. 3 представлены валовое содержание тяжелых металлов и нефтепродуктов до и после термодесорбции в светло-каштановых и аллювиальных почвах агломерации Волгоград – Волжский. Содержание ТМ

и НП после термодесорбции – фракции ТМ и НП, которое высвобождаются из глиногумусовых и органо-минеральных комплексов при десорбции.

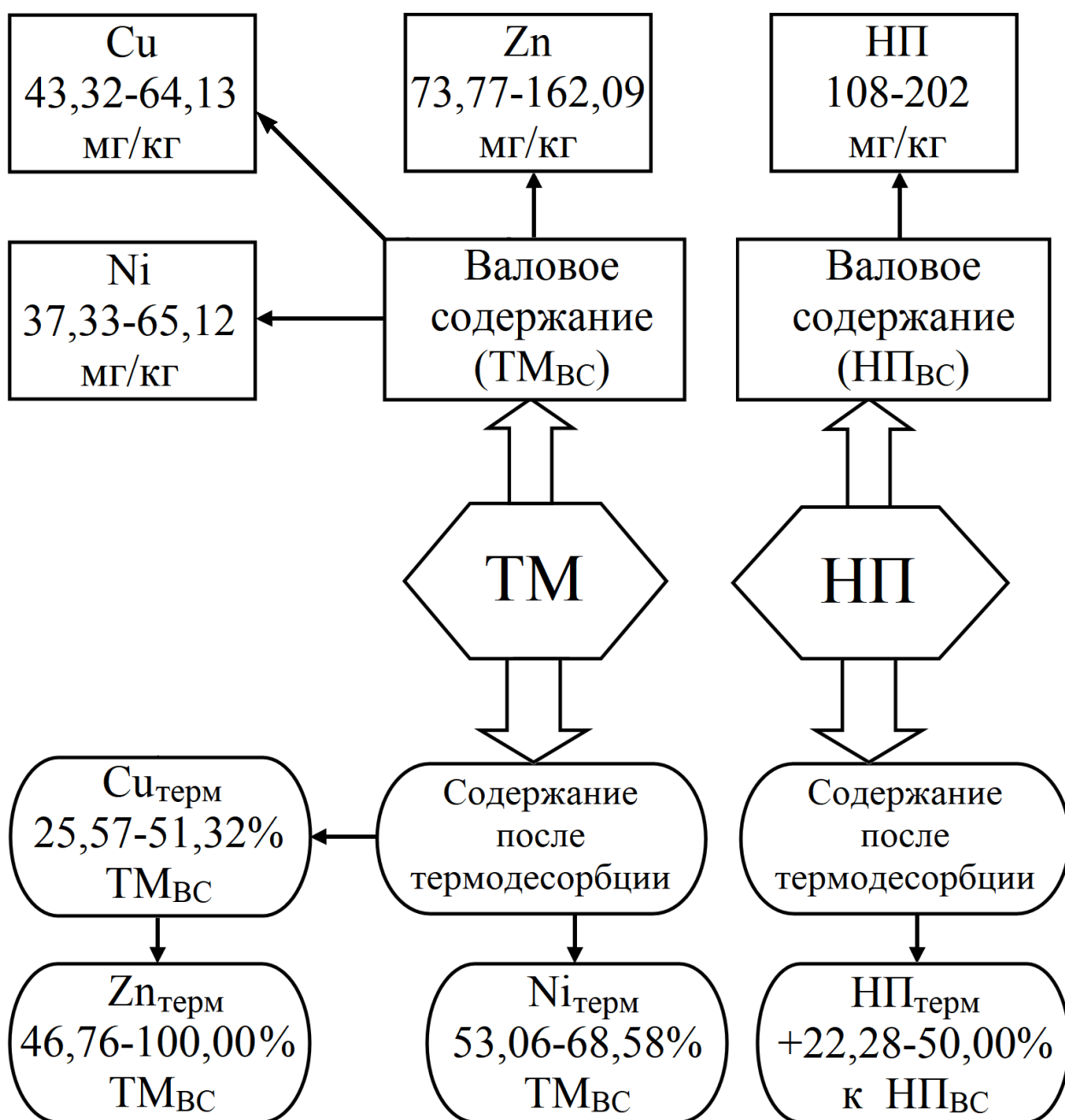


Рис. 3 – Валовое содержание тяжелых металлов и нефтепродуктов до и после термодесорбции в светло-каштановых и аллювиальных почвах агломерации Волгоград – Волжский

Накоплению тяжелых металлов способствуют органические вещества. Их высокая катионнообменная способность связана с наличием в органических соединениях функциональных групп. Тяжелые металлы вступают с органическими соединениями в реакции ионного обмена, комплексообразования, хемосорбции. В кислой и нейтральной средах в реакцию вступает водород карбоксильных групп, в щелочной – водород фенольных и спиртовых групп [1].

Предполагаем, что подвижные фракции ТМ (кислото- и водорастворимые) при заданных температуре и давлении испаряются, а в результате десорбции элементы высвобождаются из глиногумусовых и органо-минеральных комплексов.

Выводы

1. До и после термодесорбции наибольшее содержание нефтепродуктов (НП) выявлено в светло-каштановой песчаной почве АЗС № 3 (202 и 247 мг/кг соответственно), а наименьшее – в аллювиальной песчаной почве Речпорта (108 и 162 мг/кг соответственно).

2. Наблюдается закономерность соответствия наибольшего содержания нефтепродуктов и максимальной концентрации органического углерода в почве и наоборот.

3. При пересчете содержания органического углерода в мг/кг, очевидно, что концентрация НП по сравнению с концентрацией органического углерода незначительна.

4. Концентрация нефтепродуктов после термодесорбции в почве увеличивается в 1,22–1,50 раза, а их количество – на 33–54 мг/кг.

Диапазон изменений содержания НП после термодесорбции практически сопоставимый, что подтверждает одинаковую долю сорбированных органических соединений в почвах независимо от их типа, гранулометрического состава и концентрации нефтепродуктов.

5. Концентрации Cu и Ni превышают ПДК во всех почвах в 1,31–1,94 и 1,87–2,79 раза соответственно, Zn – локально только в светло-каштановой песчаной почве АЗС № 3 в 1,62 раза. После термодесорбции только концентрация Ni превышает ПДК во всех объектах в 1,28–2,04 раза.

6. В исходной почве максимальные концентрации Cu (64,13 мг/кг) и Ni (65,12) выявлены в аллювиальной песчаной почве Речпорта, а минимальные концентрации Cu (43,32) и Ni (37,33) – в светло-каштановой песчаной почве АЗС № 3. Наибольшее содержание Zn отмечено в почве АЗС № 3 (162,09), а наименьшее – в почве Речпорта (73,77), что аналогично содержанию нефтепродуктов в почвах.

7. После термодесорбции максимальное содержание Cu (28,40 мг/кг) и Zn (77,06) обнаружено в светло-каштановой глинистой почве АЗС № 1, а минимальное Cu (16,40 мг/кг) и Zn (42,40) – в аллювиальной песчаной почве Речпорта. Наибольшая концентрация Ni выявлена в аллювиальной песчаной почве Речпорта (40,80 мг/кг), а наименьшая – в светло-каштановой песчаной почве АЗС № 3 (25,60 мг/кг).

8. Концентрация меди после термодесорбции ниже на 22,92–47,73 мг/кг, никеля – на 11,73–26,19 мг/кг. Содержание меди после термодесорбции составляет 25,57–51,32% от $Cu_{вал}$, никеля – 53,06–68,58% от $Ni_{вал}$. Концентрация цинка после термодесорбции ниже на 31,37 и 86,29 мг/кг в почве Речпорта и АЗС № 3, что составляет 57,48 и 46,76% от $Zn_{вал}$, а в почве АЗС № 1 его концентрация не изменяется.

9. После термодесорбции концентрация НП увеличивается в 1,22–1,50 раза в связи с тем, что значительная их часть, представленная легкими фракциями, испаряется в первые недели после попадания в почву, а тяжелые фракции сорбируются минеральной частью почвы, и в результате десорбции высвобождаются.

10. После термодесорбции содержание ТМ практически вдвое меньше, чем их валовое содержание из-за того, что подвижные фракции (кислото- и водорастворимые) при заданных температуре и давлении испаряются, а в результате десорбции элементы высвобождаются из комплексов.

Список литературы

1. Вальков В. Ф., Елисеева Н.Н., Имгрунт И.И., Казеев К.Ш., Колесников С.И. Справочник по оценке почв. Ростов-на-Дону. 2004. – 236 с.
2. ГОСТ 33850–2016. Почвы. Определение химического состава методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии.
3. ГОСТ 14106–80 «Автоклавы вулканизационные. Общие технические условия». М.: Стандартинформ, 1982. – 13 с.
4. Завгородняя Ю. А. Определение уровня загрязнения почв углеводородами методом автоматизированной ускоренной экстракции в субкритических условиях // ЭКиП: Экология и промышленность России. 2012. № 2. – С. 30–33
5. Заикина В.Н., Околелова А.А., Кастерина Н.Г. Органические соединения в почвах агломерации Волгоград–Волжский // Материалы XX Всероссийской Школы «Экология и почвы», Том XI, г. Пущино, Московская область, 2015. – С.20–21.
6. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства" (утв. Минсельхозом РФ 10.03.1992)

7. Неведров Н.П., Проценко Е.П. Экологические аспекты пространственного распределения тяжелых металлов в городских почвах // Проблемы природопользования и экологическая ситуация в Европейской России и на сопредельных территориях: Материалы VII Международной научной конференции. Белгород: изд-во "Политерра". – С. 211–213.
8. Околелова А.А., Желтобрюхов В.Ф., Егорова Г.С., Кастерина Н.Г., Мерзлякова А.С. Особенности почвенного покрова Волгоградской агломерации. Волгоград: ВГАУ. 2014. – 224 с.
9. Околелова А. А., Безуглова О. С., Кастерина Н. Г. Нефтепродукты в почве. Терминология и проблемы учета // «Живые и биокосные системы». – 2013. – № 4; URL: <http://www.jbks.ru/archive/issue-4/article-16>
10. Павлов Б.А., Терентьев А.П. Курс органической химии. М.: Химия, 1972.– 648 с.
11. Пинский Д. Л., Орешкина В.Н. Тяжелые металлы в окружающей среде // Экспериментальная экология. М. Наука, 1991. – С. 201–212.
12. Пинский, Д. Л. Ионнообменные процессы в почвах. Пущино, 1997. – 166 с.
13. Brown G.E., Foster A.L., Ostergren J.D. Mineral surface and bioavailability of heavy metals: A molecular–scale perspective // Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1999. V. 96. – Pp. 3388–3395.
14. Chiarello R.P., Sturchio N.C., Grace J.D., Geissbuhler P., Sorensen L.B., Cheng L., Xu S. Otavite–calcine solid–solution formation at the calcite–water interface in situ by synchrotron X–ray scattering // Geochim. Cosmochim Acta. 1997. V. 61. – Pp. 1467–1474.
15. Dahn R., Scheidegger A.M., Manceau A., Schlegel M., Baeyens B., Bradbary H., Morales M. Neof ormation of Ni phyllosilicate upon Ni uptake on montmorillonite. A kinetic study by powder and polarized EXAFS // Geochim. Cosmochim Acta. 2002. V. 66. –Pp. 2335–2347.
16. Ford R.G., Scheinost A.C. Sparks D.L. Frontiers in metal/precipitation mechanisms on soil mineral surfaces // Adv. Agron. 2001. V. 74. – Pp. 41–62.
17. Grelach R, Radtsse U., Thonnessen M. Die Schwermetallverteilung in Stadtboden // Geogr. Rdsch. 1997. № 10. – P. 556–561.
18. Manceau A., Tamura N., Celestre R.S., Macdowell A.A. Geofroy N., Sposito G., Padmore H.A. Molecular–scale speciation of Zn and Ni soil ferromanganese nodules from loess soils of the Mississippi Basin // Environ. Sci. Technol., 2003. V. 37. –Pp. 75–80.
19. McBride M.B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils // Adv. Soil Sci. 1989. V. 10. P. 1–47.
20. Robin D., Martin M., Haerdi W. Metaux lourds dans la sol au voisinage d'une usine d'incineration. Bilan apres 10 annees de prelevement // Arch. Sci., 1995. V 1. –Pp. 19–28.

21. Scheckel K.G., Scheinost A.C., Ford R.G., Sparks D.L. Stability of layered Ni hydroxide surface precipitates – A dissolution kinetics study // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2000. V. 64. P. 2727–2735.
22. Schlegel M.L., Manceau A., Charlet L., Chateigner D., Hazemann J.I. Sorption of metal ions on clay minerals. III. Nucleation and epitaxial growth of Zn phyllosilicate on the edges of hectorite // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2001. V. 65. – Pp. 4155–4170.
23. Watson E.B. Surface enrichment and trace–element uptake during crystal growth precipitation of Co(II)(aq) on Al₂O₃ // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1996. V. 60. – Pp. 5013–5020.

Spisok literatury

1. Valkov V. F., Eliseyeva N.N., Imgrunt I.I., Kazeyev K.Sh., Kolesnikov S.I. *Spravochnik po otsenke pochv*. Rostov–na–Donu. 2004. – 236 s.
2. GOST 33850–2016. *Pochvy. Opredeleniye khimicheskogo sostava metodom rentgenofluorescentnoy spektrometrii*.
3. GOST 14106–80 «Avtoklavy vulkanizatsionnyye. Obshchiye tekhnicheskiye usloviya». M.: Standartinform. 1982. – 13 s.
4. Zavgorodnyaya Yu. A. Opredeleniye urovnya zagryazneniya pochv uglevodorodami metodom avtomatizirovannoy uskorennoy ekstraktsii v subkriticheskikh usloviyakh // *EKiP: Ekologiya i promyshlennost Rossii*. 2012. № 2. S. 30–33
5. Zaikina V.N., Okolelova A.A., Kasterina N.G. Organicheskiye soyedineniya v pochvakh aglomeratsii Volgograd–Volzhskiy // *Materialy XX Vserossiyskoy Shkoly «Ekologiya i pochvy»*. Tom XI. g. Pushchino. Moskovskaya oblast. 2015. S.20–21.
6. Metodicheskiye ukazaniya po opredeleniyu tyazhelykh metallov v pochvakh selkhozogodiy i produktsii rasteniyevodstva" (utv. Minselkhozom RF 10.03.1992)
7. Nevedrov N.P., Protsenko E.P. Ekologicheskiye aspekty prostranstvennogo raspredeleniya tyazhelykh metallov v gorodskikh pochvakh // *Problemy prirodopolzovaniya i ekologicheskaya situatsiya v Evropeyskoy Rossii i na sopredelnykh territoriyakh: Materialy VII Mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii*. Belgorod: izd–vo "Politerra". S. 211–213.
8. Okolelova A.A., Zheltobryukhov V.F., Egorova G.S., Kasterina N.G., Merzlyakova A.S. Osobennosti pochvennogo pokrova Volgogradskoy aglomeratsii. Volgograd: VGAU. 2014. – 224 s.
9. Okolelova A. A., Bezuglova O. S., Kasterina N. G. Nefteprodukty v pochve. Terminologiya i problemy ucheta // «ZHivye i biokosnye sistemy». – 2013. – № 4; URL: <http://www.jbks.ru/archive/issue-4/article-16>

10. Pavlov B.A., Terentyev A.P. Kurs organicheskoy khimii. M.: Khimiya. 1972. 648 s.
11. Pinskiy D. L., Oreshkina V.N. Tyazhelyye metally v okruzhayushchey srede // Eksperimentalnaya ekologiya. M. Nauka. 1991. S. 201–212.
12. Pinskiy, D. L. Ionoobmennyye processy v pochvah. Pushchino, 1997. – 166 s.
13. Brown G.E., Foster A.L., Ostergren J.D. Mineral surface and bioavailability of heavy metals: A molecular–scale perspective // Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1999. V. 96. pp. 3388–3395.
14. Chiarello R.P., Sturchio N.C., Grace J.D., Geissbuhler P., Sorensen L.B., Cheng L., Xu S. Otavite–calcine solid–solution formation at the calcite–water interface in situ by synchrotron X–ray scattering // Geochim. Cosmochim Acta. 1997. V. 61. pp. 1467–1474.
15. Dahn R., Scheidegger A.M., Manceau A., Schlegel M., Baeyens B., Bradbury H., Morales M. Neof ormation of Ni phyllosilicate upon Ni uptake on montmorillonite. A kinetic study by powder and polarized EXAFS // Geochim. Cosmochim Acta. 2002. V. 66. P. 2335–2347.
16. Ford R.G., Scheinost A.C., Sparks D.L. Frontiers in metal/precipitation mechanisms on soil mineral surfaces // Adv. Agron. 2001. V. 74. P. 41–62.
17. Grelach R., Radsch U., Thonnessen M. Die Schwermetallverteilung in Stadtboden // Geogr. Rdsch. 1997. № 10. P. 556–561.
18. Manceau A., Tamura N., Celestre R.S., Macdowell A.A., Geoffroy N., Sposito G., Padmore H.A. Molecular–scale speciation of Zn and Ni soil ferromanganese nodules from loess soils of the Mississippi Basin // Environ. Sci. Technol., 2003. V. 37. P. 75–80.
19. McBride M.B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils // Adv. Soil Sci. 1989. V. 10. P. 1–47.
20. Robin D., Martin M., Haerdi W. Metaux lourds dans la sol au voisinage d’une usine d’incineration. Bilan apres 10 annees de prelevement // Arch. Sci., 1995. V 1. P. 19–28.
21. Scheckel K.G., Scheinost A.C., Ford R.G., Sparks D.L. Stability of layered Ni hydroxide surface precipitates – A dissolution kinetics study // Geochim. Cosmochim. Acta, 2000. V. 64. P. 2727–2735.
22. Schlegel M.L., Manceau A., Charlet L., Chateigner D., Hazemann J.I. Sorption of metal ions on clay minerals. III. Nucleation and epitaxial growth of Zn phyllosilicate on the edges of hectorite // Geochim. Cosmochim. Acta. 2001. V. 65. P. 4155–4170.
23. Watson E.B. Surface enrichment and trace–element uptake during crystal growth precipitation of Co(II)(aq) on Al₂O₃ // Geochim. Cosmochim. Acta. 1996. V. 60. P. 5013–5020.