

А. С. Антонова, Т. Н. Кропачева, М. В. Дидик,
В. И. Корнев

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСОНОВ ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ КАТИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Ключевые слова: ремедиация почв, тяжелые металлы, сорбция, гетит, комплексоны, ЭДТА, НТФ, ОЭДФ, ЭДФ.

Сопоставлена возможность использования различных комплексонов (ЭДТА, ОЭДФ, НТФ, ЭДФ) для ремедиации загрязненных тяжелыми металлами (Cu(II) и др.) природных и техногенных седиментов на основе (гидр)оксидов железа(III). Установлена зависимость сорбции Cu(II) гетитом (α -FeOOH) от ряда факторов – природа и концентрация комплексона, кислотность среды. Для увеличения сорбции (иммобилизации) Cu(II) эффективнее использование ЭДФ и НТФ (pH = 3-5), по сравнению с ЭДТА. Напротив, для снижения сорбции (ремобилизации) Cu(II) наилучшим комплексом является ЭДТА (pH = 2-10). Исследован процесс демеетализации гетита под действием комплексонов (pH = 8, комплексон:Cu(II) = 1-10). Установлено, что десорбирующее воздействие комплексонов на Cu(II) уменьшается в ряду: ЭДТА $\approx$ НТФ > ЭДФ > ОЭДФ.

Keywords: soil remediation, heavy metals, sorption, goethite, chelating agents, EDTA, NTPM, HEDP, EDTMP.

The use of various chelating agents (EDTA, HEDP, NTPM, EDTMP) for remediation of polluted with heavy metals (Cu(II), etc.) natural and anthropogenic sediments containing iron(III) hydroxides was compared. The dependence of Cu(II) sorption by goethite (α -FeOOH) on several factors was determined – the nature and concentration of chelating agents, the acidity of solution. For the increase of Cu(II) sorption (immobilization) EDTMP and NTPM are more efficient (pH = 5-3), compared to EDTA. Conversely, to reduce Cu(II) sorption (remobilization) the best chelating agent is EDTA (pH = 2-10). Goethite demetallization under the action of chelating agents (pH = 8, chelating agent:Cu(II) = 1-10) was studied. The desorbing effect of chelating agents on Cu(II) is reduced in the order: EDTA $\approx$ NTPM > EDTMP > HEDP.

Введение

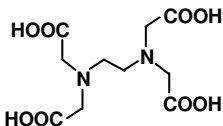
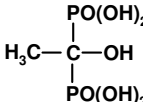
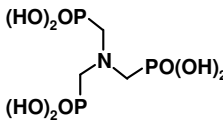
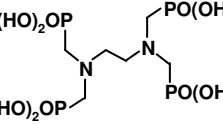
Растущее загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами (Hg, Pb, Cd, Cu, Ni, Zn, Cr и др.) является одной из экологических проблем, с которой сталкивается современное общество [1]. Тяжелые металлы (ТМ) аккумулируются почвой, донными отложениями, шлаками, промышленными отходами, осадками сточных вод и пр., что рано или поздно вызывает необходимость принятия ремедиационных мер, направленных на снижение токсичности ТМ и/или удаление их из этих седиментов. В настоящее время для этих целей используются два подхода: 1. ограничение подвижности ТМ за счет перевода их в малорастворимые соединения (известкование, внесение минеральных и органических удобрений, искусственных и природных сорбентов); 2. экстракция ТМ под действием веществ (минеральных кислот, солей железа, ПАВ, комплексонов), переводящих их в растворимое состояние [2]. Во многих случаях связывание ТМ происходит в результате их сорбции минеральными и органическими веществами, входящими в состав седиментов естественного и техногенного происхождения. На распределение ТМ между твердой и жидкой фазами оказывает влияние ряд факторов, включая наличие в сорбционной системе неорганических и органических лигандов, в присутствии которых возможно как уменьшение, так и увеличение сорбции ТМ. Среди лигандов антропогенного происхождения значительный интерес представляют комплексоны, образующие устойчивые комплексы (комплексонаты) со многими металлами, что оказывает влияние на равновесия в системе ТМ – сорбент. Изменение

миграционной подвижности ТМ под действием комплексонов может быть использовано для разработки новых технологий детоксикации ТМ в окружающей среде. Большинство экспериментальных исследований в этом направлении связано с удалением ТМ из загрязненных седиментов с применением в качестве экстрагирующего агента этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА). В настоящее время во многих странах мира уже реализованы или реализуются крупномасштабные проекты по демеетализации загрязненных ТМ территорий путем промывки почвенного слоя растворами ЭДТА (*in-situ* или *ex-situ*) [3, 4]. Однако, возможность использования других комплексонов для регулирования процессов сорбции-десорбции ТМ практически не изучена. В частности, большой интерес представляют фосфорорганические комплексоны (ЭДФ, НТФ, ОЭДФ, ДТФ и пр.) (табл.), в состав которых вместо карбоксильных групп ($-\text{COOH}$) входят фосфоновые группировки ($-\text{CPO}(\text{OH})_2$), что придает им ряд новых свойств, отличающих их от аминоксикарбоксилатов (ЭДТА и др.) [5]. Немногочисленные исследования сорбционных процессов в присутствии фосфорорганических комплексонов (ФК) показали, что в зависимости от условий эти комплексоны могут вызывать как увеличение (иммобилизация), так и уменьшение (ремобилизация) степени сорбции металлов [6-9].

Целью настоящей работы было изучение равновесий в системе ТМ – сорбент в присутствии различных ФК и ЭДТА (табл.). Поскольку значительная доля сорбционной емкости многих природных и техногенных осадков связана с оксидами и гидроксидами железа, то нами в

качестве твердой фазы был выбран наиболее термодинамически устойчивый представитель этого класса сорбентов – гетит (оксигидроксид железа (III), $\alpha\text{-FeOOH}$). (Гидр)оксиды железа обладают выраженными сорбционными свойствами по отношению ко многим катионам ТМ и, как следствие, снижают их подвижность [10]. Сорбционные процессы были изучены на примере меди (Cu(II)), которая относится к числу наиболее распространенных в окружающей среде и токсичных ТМ [11]. В задачи работы входило установление влияния на сорбцию катионов Cu(II) гетитом таких факторов, как природа комплексона, его концентрация, кислотность среды. Полученные результаты позволяют выработать некоторые рекомендации по регулированию процессов иммобилизации/ремобилизации ТМ с применением комплексонов в практических целях (детоксикация ТМ, загрязняющих почву и др. осадки, содержащие (гидр)оксиды железа).

Таблица 1 – Строение изучаемых комплексонов и константы устойчивости нормальных комплексонатов меди (II) ($I = 0,1$ моль/дм³, 25°C)

Комплексон (H_nL)	Структурная формула	$\lg\beta(\text{CuL}^{2-n})$ [5]
Этилендиамин-тетрауксусная кислота (ЭДТА, EDTA) H_4Edta		18,8
Оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ, HEDP) H_4Hedp		12,5
Нитрилтриметиленфосфоновая кислота (НТФ, NTPM) H_6Ntpm		17,8
Этилендиаминтетраметилфосфоновая кислота (ЭДТФ, EDTMP) H_8Edtf		23,0

Экспериментальная часть

Используемый в работе препарат гетита получали путем смешивания растворов 250 см³ $\text{Fe(NO}_3)_3$ (0,1 моль/дм³) и 100 см³ KOH (2 моль/дм³). Полученную суспензию «старели» при температуре 70°C в течение 60 ч, промывали дистиллированной водой до $\text{pH} \approx 7$ и отрицательной реакции на NO_3^- -ионы, после чего осадок отфильтровывали и сушили на воздухе. Удельная площадь поверхности гетита, определенная по методу БЭТ, варьировалась в диапазоне 62-82 м²/г.

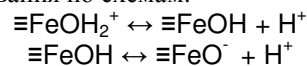
Процесс сорбции Cu(II) и комплексонов проводили в статических условиях при постоянной ионной силе $I = 0,1$ моль/дм³ (KNO_3) и определенных значениях pH , создаваемых растворами HNO_3 и KOH , при непрерывном встряхивании. Время достижения равновесия в сорбционных системах (20-45 мин) устанавливали в ходе предварительных кинетических экспериментов. Исходное содержание реагентов в сорбционных экспериментах составляло: 10⁻⁴ моль/дм³ (Cu(II)), комплексоны и 1 г/дм³ (гетит). Остаточное содержание Cu(II) в растворах после сорбции определяли спектрофотометрически с использованием диэтилдитиокарбамата натрия [12]. Равновесную концентрацию ФК устанавливали путем предварительного окисления аликвоты раствора персульфатом аммония до неорганического фосфата с дальнейшим фотометрическим определением (образование фосформолибденовой сини) [13].

Для изучения десорбирующего действия комплексонов использовался препарат гетита, содержащий сорбированные катионы Cu(II) (0,08 – 0,10 ммоль/г). Для его получения проводили сорбцию металла из раствора Cu(II) при $\text{pH} = 6-7$ с последующим фильтрованием и высушиванием сорбента на воздухе. Концентрация комплексонов в экспериментах по десорбции варьировалась по отношению к Cu(II) (1, 2, 5 и 10-кратный избыток), кислотность раствора поддерживалась постоянной ($\text{pH} = 8 \pm 0,2$), время контакта фаз составляло 1 час.

Оптическая плотность растворов измерялась на спектрофотометре СФ-2000. Концентрация ионов водорода определялась на иономере И-160МИ (рабочий электрод ЭС-10603/7, электрод сравнения ЭСр-10103). Все измерения проводили при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Результаты и их обсуждение

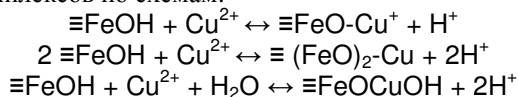
Сорбционные свойства оксидов, оксигидроксидов и гидроксидов железа, включая гетит, обусловлены поверхностными OH -группами, которые в зависимости от кислотности среды вступают в реакции протонирования-депротонирования по схемам:



Константы этих равновесий, определенные нами потенциометрическим титрованием суспензии гетита, составляют: $\text{pK}_1 = 5,9 \pm 0,2$ и $\text{pK}_2 = 8,2 \pm 0,6$, что позволяет рассчитать точку нулевого заряда поверхности: $\text{pH}_{\text{ТНЗ}} = 7,1 \pm 0,4$ [14].

Одним из основных факторов, оказывающим влияние на степень сорбции катионов металлов и анионов лигандов, является кислотность среды. С увеличением pH раствора от 4 до 6 наблюдается резкое увеличение сорбции Cu(II) на гетите (рис. 1), что является типичным для сорбции многих катионов различными (гидр)оксидами. Значение pH , при котором 50% ионов Cu(II) находится в адсорбированном состоянии, составляет $\text{pH}_{50} = 5,6$. Поскольку при исследуемых значениях $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ поверхность гетита заряжена

положительно, то электростатическое взаимодействие катионов Cu(II) с поверхностью гетита невозможно. Согласно модели поверхностного комплексообразования [15], сорбция катионов многих ТМ, включая Cu(II) , (гидр)оксидами Fe , Al , Mn и др. является специфической за счет образования внутрисферных комплексов по схемам:



Увеличение pH раствора смещает равновесие этих реакций в сторону образования поверхностных комплексов, что и является причиной роста сорбции с повышением pH. Возможная структура моно- и бидентатных поверхностных комплексов Cu(II) на гетите представлена на рис. 2.

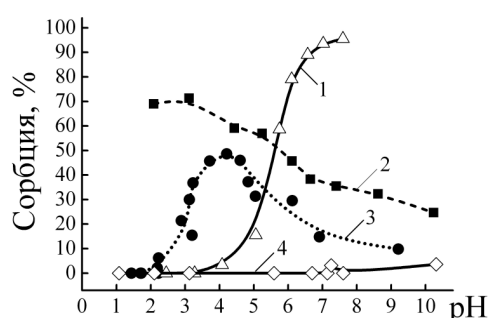


Рис. 1 – Влияние кислотности среды на сорбцию катионов Cu(II) и НТФ гетитом: 1 – Cu(II) ; 2 – НТФ; 3 – Cu(II) в присутствии НТФ (1:1); 4 – Cu(II) в присутствии ЭДТА (1:1). $C_{\text{Cu(II)}} = C_{\text{ФК}} = 10^{-4}$ моль/дм³, $C_{\text{гетит}} = 1$ г/дм³

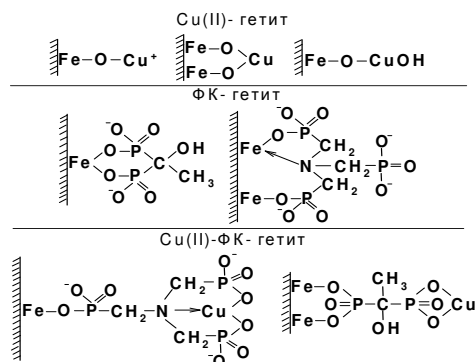
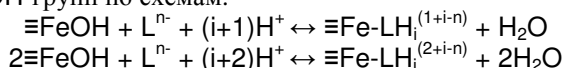


Рис. 2 – Структуры поверхностных комплексов

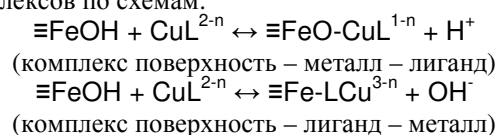
Изучение влияния кислотности среды на сорбцию ФК (ЭДФ, НТФ, ОЭДФ) показало, что их сорбция происходит в широком диапазоне pH ($\text{pH} = 2-11$), причем, как и для многих анионов, с уменьшением кислотности раствора сорбция ФК постепенно снижается (рис.1). Максимальная степень сорбции ФК наблюдается при $\text{pH} = 2-4$ и составляет 70-90%. Однако, даже в нейтральной и щелочной среде ($\text{pH} = 7-10$) около 30-50% всех ФК находится в сорбированном состоянии, что согласуется с данными по высокой сорбционной способности ФК по отношению к различным поверхностям [6, 7]. Наличие значительной сорбции

ФК при $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ исключает электростатический механизм их связывания с поверхностью гетита. Сорбция анионов ФК (L^n) является специфической в результате реакции замещения поверхностных OH-групп по схемам:



При этом ФК могут связываться с поверхностью гетита за счет координации одной или нескольких фосфоновых групп с катионами Fe(III) , а для НТФ и ЭДФ возможна также и дополнительная координация атома (атомов) азота (рис.2).

Присутствие в растворе комплексонов может приводить как к увеличению, так и уменьшению степени сорбции металла, что определяется природой металла, комплексона и сорбента, их концентрацией, кислотностью среды, ионной силой и др. [7-9, 14, 16, 17]. В качестве примера на рис. 1 приведены результаты исследований по влиянию на сорбцию Cu(II) двух комплексонов – НТФ и ЭДТА. В случае с НТФ в кислой среде ($\text{pH} = 2-5$) наблюдается увеличение сорбции Cu(II) , а в щелочной ($\text{pH} = 6-9$) – значительное снижение (до 10-15%) по сравнению со свободным металлом. Напротив, в присутствии ЭДТА связывание катионов Cu(II) с поверхностью гетита снижается до уровня 0-5 % во всем исследуемом диапазоне pH. Расчеты на основании констант устойчивости комплексов (табл.) показывают, что в исходных растворах, содержащих Cu(II) и комплексон (молярное соотношение 1:1), в интервале $\text{pH} = 1-11$ Cu(II) присутствует в связанном с комплексоном состоянии $\text{CuH}_i\text{Ntpm}^{i-4}$ ($i = 0-3$) и $\text{CuH}_j\text{Edta}^{2-j}$ ($j = 0-2$). Сорбционная способность этих комплексонов отличается от сорбции свободного (гидратированного) катиона Cu(II) . В общем случае сорбция комплекса CuL^{2-n} на гетите возможна за счет образования внутрисферных тройных поверхностных комплексов по схемам:



Образование комплексов $\equiv\text{Fe}-\text{LCu}^{3-n}$ возможно при условии, что лиганд сорбируется на поверхности и имеет высокую дентатность, позволяющую ему одновременно координировать и катион Cu(II) . На основании полученных результатов можно предположить, что причиной увеличения сорбции катионов Cu(II) в кислой среде в присутствии НТФ является образование на поверхности тройных комплексов $\equiv\text{Fe}-\text{LCu}^{3-n}$, в которых функциональные группы комплексона участвуют в одновременном связывании с катионами Fe(III) гетита и Cu(II) (рис.2). Не исключена также и роль электростатического фактора – уменьшение положительного заряда поверхности гетита за счет значительной сорбции НТФ и, как следствие, рост сорбции Cu(II) . В отличие от НТФ, образование тройных комплексов $\equiv\text{Fe}-\text{LCu}^{3-n}$ с участием ЭДТА не возможно ввиду плохой сорбции самого комплексона на гетите (5-10 % при $\text{pH} = 2-5$ и 0%

при $pH > 6$). Уменьшение сорбции $Cu(II)$ в присутствии ЭДТА и НТФ (при $pH > 6$) связано с образованием в растворе устойчивых комплексонов ($CuEdta^{2-}$, $CuNtpm^{4-}$), не разрушающихся при контакте с гетитом. Специфическая сорбция этих комплексов с образованием $\equiv FeO-CuL^{1-n}$ маловероятна ввиду того, что лиганды в значительной степени (НТФ) или полностью (ЭДТА) заполняют координационную сферу металла. Таким образом, в присутствии эквивалентного количества НТФ наблюдается иммобилизация (увеличение сорбции) катионов $Cu(II)$ в кислой среде и ремобилизация (уменьшение сорбции) в нейтральной и щелочной. ЭДТА в этих же условиях оказывает на $Cu(II)$ только ремобилизирующее воздействие.

Влияние других ФК (ОЭДФ и ЭДФ) на сорбционное поведение $Cu(II)$ аналогично влиянию НТФ. По способности к иммобилизации катионов $Cu(II)$ ($pH = 4$, молярное соотношение 1:1) комплексоны располагаются в следующий ряд: ЭДТА << ОЭДФ < ЭДФ ~ НТФ (рис.3). Иммобилизирующее воздействие комплексонов, связанное с образованием поверхностных комплексов $\equiv Fe-LCu^{3-n}$, увеличивается с ростом сорбционной способности комплексонов, напрямую связанной с количеством фосфоновых групп (ЭДФ > НТФ > ОЭДФ >> ЭДТА) [6,7]. По способности к ремобилизации катионов $Cu(II)$ в щелочной среде ($pH = 8$) исследуемые комплексоны можно расположить в ряд: ЭДТА > ОЭДФ > НТФ > ЭДФ (рис.3). Эта последовательность не согласуется с рядом устойчивости средних комплексонов $Cu(II)$, образующихся в растворе (ЭДФ > ЭДТА > НТФ > ОЭДФ) (табл.). Таким образом, способность комплекса снижать сорбцию металла связана не только с прочностью образующихся комплексонов, но и их строением. Наличие в составе комплекса фосфоновых групп увеличивает сорбционную способность как самого комплекса, так и образуемых им комплексов, что закономерно снижает ремобилизирующее воздействие комплекса.

Наряду с изучением влияния комплексонов на сорбцию металла, представляет интерес и исследование действия комплексонов на металл, предварительно сорбированный гетитом. Такой эксперимент в наибольшей степени воспроизводит процесс деметаллизации различных седиментов (почвы, шламы и пр.), загрязненных ТМ. Поскольку предыдущие опыты показали, что снижение сорбции металла под действием ФК возможно лишь в нейтральной и щелочной среде, то десорбция $Cu(II)$ была проведена путем обработки препарата гетита, загрязненного катионами $Cu(II)$, водными растворами комплексонов при $pH = 8$ в течении 1 ч. Было установлено, что с ростом концентрации всех комплексонов количество извлекаемого металла закономерно увеличивается (рис. 4). Уже при 2-кратном избытке комплексонов (по отношению к меди), достигается максимальная степень десорбции металла, так что дальнейшее увеличение

концентрации комплексонов практически не приводит к дальнейшему ее увеличению. Эффективность десорбирующего действия комплексонов по отношению к $Cu(II)$ уменьшается в ряду: ЭДТА ~ НТФ > ЭДФ > ОЭДФ. Следует отметить, что полученные результаты по деметаллизации гетита под воздействием некоторых комплексонов оказались несколько ниже, чем это можно было бы ожидать из экспериментов по сорбции комплексонов CuL^{2-n} (1:1) (см. выше). Так, в присутствии ЭДТА катионы $Cu(II)$ не сорбируются гетитом (рис.3), однако, максимальная степень десорбции под действием ЭДТА составляет 75%, вместо ожидаемых 100%. Вероятно, ввиду неоднородности сорбционных центров гетита, часть катионов $Cu(II)$ сорбируются более сильно и не может быть извлечена под действием ЭДТА. Установленное десорбирующее действие НТФ (~70%) и ЭДФ (~55%) близко к ожидаемому, однако, для ОЭДФ оно оказалось значительно ниже (~30% вместо 80%) (рис.3). Причиной этого является значительно меньшая устойчивость комплекса $Cu(II)$ с ОЭДФ по сравнению с другими ФК (табл.), что приводит к конкурентному взаимодействию ОЭДФ с катионами $Fe(III)$ поверхности гетита (сорбция ОЭДФ), понижая эффективность десорбирующего воздействия этого комплекса.

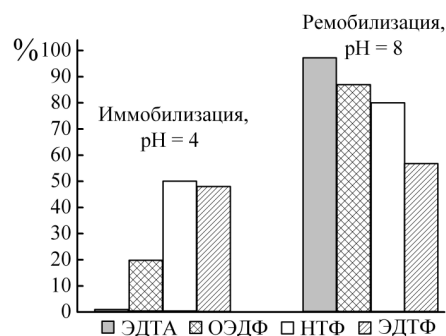


Рис. 3 – Сравнительная способность комплексонов увеличивать/уменьшать сорбцию $Cu(II)$ гетитом. $C_{Cu(II)} = C_{ФК} = C_{ЭДТА} = 10^{-4}$ моль/дм³, $C_{гетит} = 1$ г/дм³

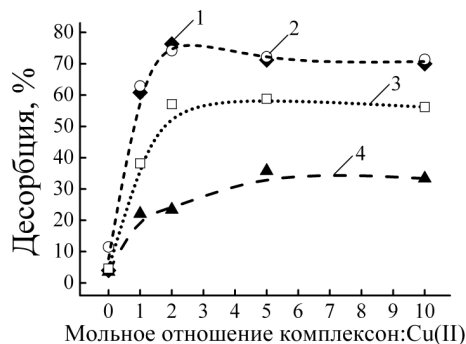


Рис. 4 – Влияние концентрации комплексонов на десорбцию $Cu(II)$ с поверхности гетита: 1 – ЭДТА, 2 – НТФ, 3 – ЭДФ, 4 – ОЭДФ. $C_{Cu(II)} = 0,08-0,10$ ммоль/г, $C_{гетит} = 1$ г/дм³, $pH = 8$

Заключение

Таким образом, нами показана принципиальная возможность применения различных комплексонов для ремедиации загрязненных Cu(II) природных и техногенных седиментов на основе гетита. Поскольку сорбционные и комплексообразующие свойства многих других двухзарядных катионов ТМ (Pb(II) , Zn(II) , Ni(II) и т.д.) близки к таковым для катионов Cu(II) , то можно предположить, что полученные результаты носят более общий характер. Это же самое можно сказать и в отношении изучаемого сорбента – гетита: аналогичные свойства в отношении сорбции ТМ присущи и другим (гидр)оксидам железа (гематит, ферригидрит, лепидокрит). Результаты работы позволяют дать некоторые рекомендации по инактивации ТМ, сорбированных (гидр)оксидами железа, с использованием комплексонов. С целью *снижения подвижности* ТМ перспективным является применение различных ФК, и в особенности с большим количеством фосфоновых групп (НТФ и ЭДФ). Процесс иммобилизации протекает в умеренно кислой среде ($\text{pH} = 3-5$) и может быть использован, например, для иммобилизации ТМ, содержащихся в кислых почвах. С целью *увеличения подвижности ТМ* и их последующего извлечения из загрязненных седиментов необходимо использовать комплексоны, образующие наиболее устойчивые комплексоны с низкой сорбционной способностью. Результаты работы показали, что наилучшим реагентом для этих целей является ЭДТА, сильное экстрагирующее действие которой проявляется в широком диапазоне значений pH ($\text{pH} = 2-10$) при небольшом избытке по отношению к ТМ (ЭДТА:ТМ = 2:1). Извлечение ТМ с использованием ФК (ОЭДФ, НТФ, ЭДФ) в целом менее эффективно и возможно только в условиях нейтральной и щелочной реакции экстрагирующего раствора. В щелочной среде экстрагирующее действие НТФ и ЭДТА на ТМ примерно одинаково, что делает НТФ

перспективным демеетализирующим реагентом для практического применения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, проект № 12-03-31656 мол_а.

Литература

1. С.Л. Давыдова, В.И. Тагасов, *Тяжелые металлы как супертоксиканты XXI века*. Изд-во РУДН, Москва, 2002. 140 с.
2. В.И.Титова, М.В. Дабахов, Е.В. Добахова, *Экотоксикология тяжелых металлов: учебное пособие*. НГСХА, Н.Новгород, 2001. 135 с.
3. G. Dermont, M. Bergeron, G. Mercier, M. Richer-Lafleche, *J. Hazard Mater*, 152, 1-31 (2008).
4. D. Leřtan, Chun-ling Luo, Xiang-dong Li, *Environ.Pollut*, 153, 3-13 (2008).
5. Н.М.Дятлова, В. Я. Темкина, К. И. Попов, *Комплексоны и комплексоны металлов*, Химия, Москва, 1988, 544 с.
6. B. Nowack, A.T.Stone, *J. Colloid Interf. Sci.*, 214, 20–30 (1999).
7. B. Nowack, A.T.Stone, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 20, 3627–3633 (1999).
8. L. Hein, M.C. Zenobi, E. Rueda, *J. Colloid Interf. Sci.*, 314, 317–323 (2007).
9. M. C. Zenobi, E.H. Rueda, *Quím. Nova*, 35, 3, 505-509 (2012).
10. R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. Wiley-VCH, 2003. 664 p.
11. Ю.Н. Водяницкий, *Почвоведение*, 3, 368-375 (2010).
12. ГОСТ 4388-72, Государственный комитет по стандартам, Москва, 1983. 8 с.
13. ПНД Ф 14.1:2:4.112-97, Москва, 2011. 13 с.
14. А.С. Антонова, Т.Н. Кропачева, М.В. Дидик, В.И. Корнев, *Вестн. Удмурт. универс.*, 1, с. 3-10 (2013).
15. Т.А. Соколова, С.Я. Трофимов, *Сорбционные свойства почв. Адсорбция. Катионный обмен: учебное пособие по некоторым главам химии почв*. Гриф и К, Тула, 2009. 172 с.
16. Т.Н. Кропачева, В.И. Корнев, *Вода: Химия и экология*, 5, 92-98 (2012).
17. Т.Н. Кропачева, М.В. Дидик, В.И. Корнев, *Сорбционные и хроматографические процессы*, 13, 3, 360-368 (2013).