

ХИМИЯ ПОЧВ

У/К (1.11.416.5)

МЕТОДЫ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПОЧВ - НОВЫЕ ПОДХОДЫ И МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ (АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР)

© 2006 г. К. Н. Водяницкий

Почвенный институт им. В.В.Докучаева РАСХН, 119017. Москва, Пыжевский пер., 7

Посіупила в редакцію 11.11. 2004 г.

Проведенный анализ литературных данных показывает, что процедуры последовательной экстракции тяжелых металлов из почв по схемам Тессьера и новой европейской BCR не обеспечивают селективности извлечения соединений тяжелых металлов из определенных фаз-носителей и могут приводить к искусственному перераспределению тяжелых металлов по фракциям. Новый подход основан на оценке кинетики экстракции металлов, ассоциированных с каждой из фаз-носителей. Широкий спектр соединений тяжелых металлов в почвах выявлен современными методами с применением синхротронного рентгеновского излучения. Установлено, что с помощью экстракции по схемам Тессье и новой европейской BCR можно определить гуматы Pb, карбонаты Pb и Zn и металлы, связанные с гидроксидами и силикаты тяжелых металлов.

ВВЕДЕНИЕ

При мониторинге загрязнения почв тяжелыми металлами наиболее широко используются системы последовательного химического фракционирования [1-4]. В России пользуются системой Тессьера с сотр. [21], в Европе - системой Тессьера и более новой, разработанной в 1994 г., европейской системой (BCR) [18, 22].

В настоящее время принцип селективности реагентов по отношению к конкретным фазам-носителям тяжелых металлов заменяется более общим принципом действия. Например, "редуцирующим" для гидроксиламина, "окисляющим" для пероксида водорода и "ионным обменом" и "кислотным растворением" для уксусной кислоты [18].

Современное направление работ выражается не в поиске "наилучших" химических экстрагентов, а в установлении особенностей действия "стандартных" экстрагентов на почвы резко различающиеся по химии и минералогии. При этом используется понятие "индивидуальных геохимических фаз", как носителей тяжелых металлов, различающихся по своей природе. К ним относят карбонаты, (гидр)оксиды железа и марганца, глинистые минералы, гумусовые вещества [20]. На них и проверяют селективность реактивов.

Действие реактивов контролируют различными способами. Наиболее эффективный минералогический и физико-химический контроль геохимических фаз обеспечивают методы синхротронной радиации, основанные на использовании ускорителей, сообщаящих заряженным частицам огромную энергию. Синхротронная рентгеновская техника используется для определения

количества минералов в микромасштабе в ненарушенных объектах, а также для установления характера связи микроэлементов с твердой фазой почв. Синхротронная техника включает использование основных методов: микрофлуоресценцию (mXRF), микродифракцию (mXRD), анализ топкой структуры рентгеновских спектров поглощения (XANES) и расширенный анализ тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (EXAFS). Такие исследования тяжелых металлов в почвах ведутся с 1994 г. [13, 14]. Новая структурная техника имеет необходимую специализацию: чувствительность к слабоупорядоченным частицам и достаточный предел идентификации форм тяжелых металлов (~0.01%).

Цели работы: 1) проверить селективность систем Тессьера и BCR к формам тяжелых металлов; 2) проконтролировать действие химических экстрагентов с помощью синхротронной рентгеновской техники; 3) предложить метод расчета ассоциации тяжелого металла с фазами-носителями для оценки селективности вытяжек с длительным временем обработки.

СЕЛЕКТИВНОСТЬ СИСТЕМЫ ТЕССИЕРА

В Европе система Тессьера широко используется с 1979 г. (211). В табл. I отражены условия последовательной экстракции тяжелых металлов по схемам Тессьера и BCR. Видно, что более сжатая схема BCR в принципе следует схеме Тессьера. Так, два первых этапа схемы Тессьера объединены в одном первом этапе европейской схемы. Обе методики включают редуцирующий и окислительный, а также остаточный этапы.

Таблица 1. Условия последовательной экстракции тяжелых металлов по схемам Тессьера и BCR для навески 0,5 г (по [18] с изменением)

Этап	Схема Тессьера		Этап	Схема BCR	
1	8 мл 1 М хлорид магния, рН 7, взбалтывать 1 ч	Извлекается "обменный" металл			
2	8 мл 1М уксусная кислота/ацетат Na, рН 5, взбалтывать 5 ч	Извлекается металл, "связанный с карбонатами"	1	20 мл 0.11 М уксусная кислота, рН 3, взбалтывать 16 ч	Эквивалент этапов 1 и 2 схемы Тессьера
3	20 мл 0.04 М солянокислый гидроксилламин в 25% уксусной кислоте, рН 2, 96°C, взбалтывать 6 ч	Редуцирующий этап: металл, закрепленный оксидами Fe и Mn	2	20 мл 0.1 М солянокислый гидроксилламин рН 2, взбалтывать 16 ч	Редуцирующий этап: металл, закрепленный оксидами Fe и Mn
4	27% пероксид водорода, 3.2 М ацетат аммония в 20% азотной кислоте	Окислительный этап: металл, закрепленный органическим веществом др.	3	27% пероксид водорода, 1М ацетат аммония, рН 2	Окислительный этап: металл, закрепленный органическим веществом и др.
5	Царская водка	Остаточный этап	4	Царская водка	Остаточный этап

В обеих схемах остаются неясными два аспекта: степень селективности вытяжек и возможность артефакта – перераспределения металлов за счет реадсорбции на активных фазах в ходе экстракции [8, 20]. Вторая проблема (перераспределение металлов) зависит от схемы экстракции и изучаемого металла. Для одних металлов этот артефакт незначителен, тогда как для других он важен.

При проверке схемы Тессьера обнаружено значительное перераспределение металлов [5, 8, 20], в частности, уже при использовании такой слабой вытяжки как 1М $MgCl_2$. Этот эффект обнаружен с помощью чувствительной синхротронной техники. Методом EXAFS-спектроскопии изучали фракцию <100 мкм, выделенную из отвала породы Апачи, штат Колорадо, США [16, 17]. У материала отвала реакция среды кислая. Исходный образец содержал 45% Pb – ярозита, 28% Pb – феррита, 10% – ванадита. Спектры форм свинца снимали до и после обработки фракции раствором $MgCl_2$. После обработки в образце содержалось 45% Pb – гетита; 20% Pb – ярозита, 19% Pb – феррита, 10% – ванадита, 5% – галенита (табл. 2). В раствор $MgCl_2$ свинец практически не перешел, поэтому сильное изменение форм Pb – это прямое следствие перераспределения его частиц, которое обусловлено растворением Pb-ярозита и последующей адсорбцией Pb на частицах гидроксидов железа – гетита $\alpha FeOOH$. Растворение ярозита $KFe_3(SO_4)_2OH_6$ в ходе обработки раствором $MgCl_2$ легко объяснимо неустойчивостью минерала в нейтральной среде и согласуется с уменьшением рН раствора с 7 до 6 после взаимодействия с образцом [17].

Важные исследования провели китайские ученые [20]. Вначале они определяли концентрацию металлов, переходящих в раствор из отдельных

геохимических фаз: гематита, кальцита, пиролюзита, иллита, монтмориллонита и гуминовых кислот. Выяснилось, что реактивы в схеме Тессьера достаточно селективно извлекают тяжелые металлы из этих фаз, обработанных в отдельности. Затем приготовили модель почвы, смешав фазы в определенном соотношении, и обработали их по схеме Тессьера. Полученные результаты представим для наглядности в виде отношения количества фактически экстрагируемого металла к расчетному его содержанию, полученному на основании суммируемой экстракции из отдельных фаз. $C_{M-факт} : C_{M-расч}$. Оказалось, что в смеси фаз ни один из экстрагентов не проявил своей специализации. Металл, растворимый в ходе первых этапов обработки, реадсорбируется на более устойчивых фазах (табл. 3).

Таблица 2. Отношение количества фактически экстрагированного металла к расчетному его содержанию в смеси твердых фаз: гематита, кальцита, пиролюзита, иллита, монтмориллонита и гуминовых кислот. Экстракция по схеме Тессьера (по данным [20])

Элемент	Этап фракционирования				
	1	2	3	4	5
Ca	0.8	1.0	2.1	0.8	4.4
Fe	He опр.	0.1	0.2	1.0	1.0
Cu	»	He опр.	0.5	1.0	2.0
Mn	1.0	0.5	0.5	104	7.6
Ni	He опр.	0.5	0.5	38	1.5
Zn	»	He опр.	0.4	1.2	1.1
Co	»	»	0.5	47	1.8
Pb	»	0.2	2.0	7	1.2
Cr	»	0.3	0.6	3.7	1.1

Таблица 3. Сравнение ожидаемого и экспериментального действия реагентов по схеме BCR на отдельные субстраты-носители тяжелых металлов (по [22] с изменением)

Субстрат-носитель	Реагент, предположительно экстрагирующий большинство металла	Реагент, фактически экстрагирующий большинство металла	Фактический механизм действия реагента
Кальцит	HOAc	HOAc	Кислотное растворение
Ферригидрит	NH ₂ OH · HCl	HOAc	Редукция
Гумусовые кислоты	H ₂ O ₂ /NH ₄ Ac	Варьирует: Cu – H ₂ O ₂ /NH ₄ Ac Ni – NH ₂ OH · HCl Zn – HOAc и NH ₂ OH · HCl	Окисление ? ?
Каолинит	? HOAc	HOAc	Ионный обмен
Полевые шпаты	? HOAc	HOAc	>>
Монтмориллонит	? HOAc	NH ₂ OH · HCl	>>
Диоксид марганца	NH ₂ OH · HCl	NH ₂ OH · HCl	Редукция

Высокое значение $C_{Ca-факт} : C_{Ca-расч}$, равное 2.1, на третьем этапе экстракции указывает на то, что часть обменного кальция на первом этапе реадсорбируется на частицах (гидр)оксидов железа и марганца и глинистых минералов. Из низкого значения $C_{Fe-факт} : C_{Fe-расч}$ (0.1–0.2) на начальных этапах экстракции следует, что часть железа реадсорбируется на остающихся твердых фазах. На третьем этапе марганец переходит в раствор из пиролюзита не полностью ($C_{Mn-факт} : C_{Mn-расч} = 0.5$). Значительная часть растворенного Mn реадсорбируется на других фазах в основном на гумусовых кислотах и меньше на глинах, переходя в раствор на четвертом и пятом этапах. Почти для всех тяжелых металлов, кроме Pb, на третьем этапе обработки отношение <1, а на последующих этапах значительно возрастает, становясь >1. Следовательно, тяжелые металлы, освободившиеся вначале из неустойчивых фаз (карбонатов и слабоупорядоченных (гидр)оксидов железа и марганца), вновь сорбируются на других, более устойчивых фазах, в первую очередь на гумусовых кислотах. Действительно, на четвертом этапе указанное отношение достигло высоких значений: от 1.2 для Zn до 104 для Mn.

Несмотря на появление новой европейской схемы, интерес к классической схеме Тессьера сохраняется. Появляются публикации, посвященные минералогическому контролю действия вытяжек. Недавно кроме перераспределения металлов между фазами-носителями, обнаружен эффект неосинтеза минерала свинца в ходе экстракции [19]. В опытах свинец был представлен соединениями с различной растворимостью: ацетатом свинца, англезитом PbSO₄, церусситом PbCO₃, галенитом PbS и пироморфитом Pb₃(PO₄)₃. Оказалось, что их растворимость в целом отвечала интерпретации Тессьера. Но добавка к соединениям свинца фосфата кальция резко изменяла характер распределения Pb по фракциям. В при-

судствии фосфата резко снижалась доля обменного свинца и увеличивалась доля нерастворимых соединений. Это объясняется извлечением Pb из обменного состояния и последующей реакцией с фосфатом с образованием труднорастворимого пироморфита, что было подтверждено данными рентген-дифрактометрии и EXAFS-спектроскопии.

Таким образом, постоянно выявляются новые особенности действия схемы Тессьера на фазы-носители тяжелых металлов. В одних почвах нарушение селективности реагентов очень существенно, в других - незначительно. Вероятно, со временем можно будет выявить типы почв абсолютно не пригодных для такого фракционирования, пригодных условно и, наконец, пригодных вполне. Уже сейчас ясно, что абсолютно не пригодны для такого фракционирования органогенные почвы, где закрепление тяжелых металлов определяется во многом химией и минералогией серы [15, 23].

СЕЛЕКТИВНОСТЬ ЕВРОПЕЙСКОЙ СХЕМЫ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

В 1994 г. Европейским бюро по стандартам утверждена трехстадийная последовательная экстракция металлов (BCR). Эту систему уже используют для мониторинга окружающей среды [18]. Но и новая система имеет недостатки.

В опыте по оценке селективности системы BCR при последовательном экстрагировании металлов из различных фаз-носителей: кальцита, ферригидрита, гумусовых кислот, каолинита, Наполевых шпатов, монтмориллонита и диоксида марганца [22] - тяжелые металлы вносили в модельные фазы из морской воды. Предполагалось, что металл должен полностью высвободиться

Таблица 4. Процент свинца, высвобождаемого из моделей в вытяжки при последовательной экстракции по схемам Тессьера и BCR (по [18])

Модель	Схема Тессьера, этап					Схема BCR, этап			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
Кальцит + кварц	4	0	58	40	17	0	1	87	10
Галлуазит + кварц	3	1	48	31	13	0	0	73	8
Гетит + кварц	3	1	44	37	24	0	0	73	17
Гаусманит + кварц	0	1	53	36	12	0	0	83	10
Гумусовые кислоты + кварц	2	4	50	41	10	0	1	100	9

Примечание. Превышение суммы экстрагируемого свинца над 100% обусловлено неточным определением суммарного содержания адсорбированного металла.

из фазы-носителя под воздействием конкретного селективного реагента.

В табл. 3 сравнивается предполагаемое действие трех реагентов с фактическим. Видно, что действие реагентов не всегда согласуется с ожидаемым. Ожидаемым было вытеснение уксусной кислотой основной массы металла, ассоциированного с кальцитом. Также естественно, что металл, ассоциированный с диоксидом марганца, успешно извлекался за счет деструкции фазы-носителя солянокислым гидроксиламином. Но характер высвобождения тяжелых металлов, связанных с ферригидритом, оказался неожиданным: большая доля металла переходила в уксуснокислую вытяжку, тогда как предполагаемое влияние гидроксилamina оказалось минимальным. Вероятная причина – большое количество сорбционных мест у частиц ферригидрита с большой удельной поверхностью ($250 \text{ м}^2/\text{г}$), где тяжелые металлы закреплялись непрочно. Второй неожиданный эффект выражается в том, что из металлов, связанных с гумусовыми кислотами, только медь экстрагируется, как предполагалось, то есть в ходе третьей обработки $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{Ac}$. Но Ni и Zn ведут себя иначе и в основном удаляются в результате первых двух экстракций. Столь легкое разрушение органо-минеральных связей говорит о том, что Ni и Zn были адсорбированы непрочно и их высвобождение не зависело от деструкции органического вещества. Это новая и важная характеристика третьего реагента $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{Ac}$.

Из изученных минералов только каолинит и Na-полевой шпат высвобождают большую долю адсорбированных металлов в уксусную кислоту. В то же время значительная доля Cu и Zn, предварительно адсорбированная монтмориллонитом, обнаружена во второй экстракции. Особенно прочно закрепляется монтмориллонитом никель. Всего было освобождено только от 1/3 до 2/3 металла, причем преимущественно в ходе экстракции солянокислым гидроксиламином [22].

Таким образом, реагенты действуют не селективно. Переход металлов и раствор из этих силикатов может быть скорее результатом равновесного ионного обмена, чем химически обусловленного изменения поверхностных мест. Не ясно, какой механизм растворения доминирует. Среди них могут быть реакции окислительно-восстановительные и комплексообразования. Но не исключено, что главное – это кислотно-основное взаимодействие, поскольку у последующего реагента ниже величина pH, чем у предыдущего. Тем не менее, полученные данные позволяют прояснить специфику новой европейской системы фракционирования форм тяжелых металлов.

СРАВНЕНИИ СИСТЕМ ТЕССИЕРА И BCR

Такое сравнение на примере со свинцом провели Ракасатая с соавт. [18]. Перераспределение Pb в обеих схемах было значительным, что исключает любую попытку установить исходные формы свинца чисто химическим путем. Главные сорбенты, обеспечивающие перераспределение Pb в обеих схемах, – оксиды марганца и гумусовые кислоты.

Но выявлены и отличия в результатах фракционирования свинца в двух схемах. Процедура Тессьера приводит к большему выходу Pb на редуцирующем этапе, а процедура BCR – на окислительном, независимо от природы частиц свинца (табл. 4). Это различие обусловлено высокой концентрацией уксусной кислоты (25%) и высокой температурой обработки (96°C) на редуцирующем этапе схемы Тессьера. Жесткие условия обработки влияют на гумусовые кислоты, снижая их сорбционную способность более, чем на половину.

У системы BCR проявилась другая особенность. Значительное перераспределение Pb происходит за счет участия органического вещества, (гидр)оксидов железа и марганца [18]. Пока не будет решена проблема экстракций без сопутствующего артефакта – перераспределения метал-

лов, идентифицировать характер природного распределения свинца в загрязненной почве нельзя. Например, фактически закрепленный карбонатами свинец, может быть представлен как закрепленный оксидами железа и марганца при использовании схемы Тессьера, и органическим веществом - при использовании схемы BCR.

ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ ВКЛАДА ОТДЕЛЬНЫХ ФАЗ В ЗАКРЕПЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ИЗУЧЕНИИ КИНЕТИКИ ЭКСТРАГИРОВАНИЯ ОДНОЙ ВЫТЯЖКОЙ

Как следует из анализа особенностей экстракции тяжелых металлов по схеме BCR, имеются неопределенности в участии фаз-носителей на первом и втором этапах экстракции [22]. На первом этапе при обработке почвы уксусной кислотой возможно извлечение тяжелых металлов, ассоциированных как с кальцитом, так и с ферригидритом. На втором этапе при обработке почвы солянокислым гидроксиламином, возможно извлечение тяжелых металлов, ассоциированных с оксидами железа и марганца и с органическим веществом. Вклад каждой из этих фаз в закрепление металла при любой из двух экстракций остается неясным.

Очевидно, что для вычленения участия каждой фазы в данной вытяжке, кроме содержания тяжелых металлов необходимо знать и содержание основных элементов в составе фаз-носителей, если высвобождение металла сопровождается их растворением, хотя бы частичным. Чтобы разделить фазы-носители тяжелого металла, на которые воздействует уксусная кислота, нужно определить в вытяжке кроме содержания этого металла, также количество Ca и Fe. Соответственно при обработке почвы раствором солянокислого гидроксиламина надо определить в вытяжке содержание тяжелого металла, Fe, Mn и C орг. В дальнейшем необходимо подсчитать коэффициенты, которые характеризуют количество данного растворенного тяжелого металла (ТМ), приходящегося на 1 М растворенного Ca и Fe в первой вытяжке и на 1 М Fe, Mn и C орг во второй. Обозначим эти коэффициенты как $\alpha_{ТМ-Ca}$, $\alpha_{ТМ-Fe}$, $\alpha_{ТМ-Mn}$ и $\alpha_{ТМ-C}$. Чтобы установить значения этих коэффициентов, надо иметь более широкий набор аналитических данных в вытяжке, кроме принятого единственного измерения в конце обработки почвы. Для этого проще всего использовать данные кинетики экстракции ТМ (и сопутствующих элементов в составе фаз-носителей) в раствор. Методики Тессьера и BCR дают для этого возможности, поскольку экстракция металлов на первых этапах ведется в течение 4–6 или 16 ч. (табл. 1).

В качестве примера расчета доли металла, ассоциированного отдельно с каждой из фаз-носителей, использовали опыт Пампуры [3] по обработке чернозема раствором солянокислого гидроксиламина $NH_4OH \cdot HCl$ в смеси с уксусной кислотой при $96^\circ C$, согласно схеме Тессьера. Предварительно чернозем насыщали солями меди и цинка. В опытах использовали образцы почвы, сорбировавшие минимальные (0.5 мМ Cu/кг и 1.0 мМ Zn/кг) и максимальные (11.0 мМ Cu/кг и 17.9 мМ Zn/кг) количества металлов. Автор изучала кинетику экстракции до 12 ч. В расчетах мы анализировали кинетику экстракции на трех этапах: на начальном – через 0.5 и 4 ч, на среднем – через 4 и 8 ч и на конечном – через 8 и 12 ч взаимодействия почвы с реактивом. Для каждого из этапов допускали, что кинетика развивается по линейному закону. Тогда, например, для начального этапа можно составить уравнения:

$$TM_{0.5} = \alpha_{ТМ-Fe} Fe_{0.5} + \alpha_{ТМ-Mn} Mn_{0.5},$$

$$TM_2 = \alpha_{ТМ-Fe} Fe_4 + \alpha_{ТМ-Mn} Mn_4,$$

где индексы 0.5 и 4 характеризуют содержание элементов, полученные через 0.5 и 4 ч обработки. Решая эти уравнения, получаем искомые коэффициенты $\alpha_{ТМ-Fe}$ и $\alpha_{ТМ-Mn}$. Затем, подставив эти коэффициенты в любое из уравнений, определим величины $Fe_{ТМ} = (100\alpha_{ТМ-Fe} Fe)/TM$ и $Mn_{ТМ} = (100\alpha_{ТМ-Mn} Mn)/TM$, характеризующие в процентах доли участия (гидр)оксидов железа и оксидов марганца в закреплении тяжелого металла. Аналогичным образом составляются уравнения для среднего и конечного этапов кинетики экстракции.

Данный расчет необходимо контролировать, так как возможна ошибка. В качестве контроля можно использовать значения коэффициентов, характеризующих долю тяжелого металла (Zn), приходящегося на 1 моль элемента, составляющего минерал-носитель, в нашем обозначении это α_{Zn-Fe} и α_{Zn-Mn} . Эти коэффициенты не должны превышать некоторых предельных величин. Связано это с ограниченной сорбционной емкостью минералов-носителей. В самом деле, (гидр)оксиды железа и оксиды марганца не могут адсорбировать чрезмерно большие массы тяжелых металлов. Известно, что максимальная сорбция цинка бернеситом составляет 0.123 М Zn на 1 М Mn [13]. Близкое значение можно получить, анализируя данные по сорбции Zn гетитом, 0.11 М Zn на 1 М Fe [10]. Заметное превышение этих критических величин указывает на ошибку, допущенную в расчете.

Рассчитаем долю участия (гидр)оксидов Fe и Mn в закреплении цинка при его низком содержании в черноземе (табл. 5). На начальном этапе коэффициент α_{Zn-Fe} , характеризующий связь Fe с Zn, равный 0.045, значительно ниже коэффициента для связи Fe с Mn ($\alpha_{Zn-Mn} = 0.140$). Следовательно, при растворении 1 М Fe в вытяжку пере-

ходит только 0.045 М Zn, тогда как при растворении 1 М Mn в вытяжку переходит уже 0.14 М Zn. Такое резкое различие в коэффициентах отражается в неодинаковом участии в закреплении цинка со стороны (гидр)оксидов железа ($\alpha_{Zn-Fe} = 16\%$) и со стороны оксидов марганца ($\alpha_{Zn-Mn} = 84\%$). Можно сказать, что коэффициент $\alpha_{Zn-Fe} = 0.045$ сомнений не вызывает. Второй коэффициент (связи Fe с Mn $\alpha_{Zn-Mn} = 0.140$) немного выше предельного, и его можно признать реальным с небольшой натяжкой.

На среднем этапе экстракции доля марганца в закреплении цинка возросла до 100%. Отметим чрезмерно высокую долю марганца (0.165 М), приходящегося на 1 М цинка, что указывает на вероятное перераспределение Zn между другими более устойчивыми фазами. На конечном этапе экстракции выход Zn в раствор прекратился.

Интересно, что хотя кларк Mn в 38 раз ниже кларка Fe, доля участия Mn в закреплении цинка оказывается значительно выше (данные начального этапа экстракции). Это легко объяснить. Доля реакционно способных соединений Mn в почвах гораздо выше доли соответствующих соединений Fe. Об этом говорит более высокая доля легкорастворимого Mn, чем Fe. Во-вторых, имеет значение более значительная емкость поглощения катионов оксидами марганца, чем гидроксидами железа, обусловленная высоким отрицательным зарядом оксидов марганца в широком интервале значений pH. Наш вывод о более высоком сродстве Zn к оксидам марганца, чем к гидроксидам железа, вполне согласуется с данными рентгеновского флуоресцентного анализа лесной почвы из района Эви-Мальвес, северная Франция [13]. Распределения Mn и Zn сильно коррелируют друг с другом, а распределения Fe и Zn – слабо.

Рассчитаем долю участия (гидр)оксидов Fe и Mn в закреплении меди при ее низком содержании в черноземе (табл. 5). На начальном этапе растворения значение коэффициента, отражающего связь Fe с Cu, α_{Cu-Fe} равно 0.0016, а коэффициента, характеризующего связь Mn с Cu, $\alpha_{Cu-Mn} = 0.0003$. Характер закрепления меди отличается от характера закрепления цинка. В основном (на 79 %) медь фиксируется гидроксидами железа и только 21% – оксидами марганца. На среднем этапе экстракции доля железосодержащих носителей меди возросла до 100%. Она осталась максимальной и на позднем этапе экстракции. Oczywiście, мы столкнулись с эффектом перераспределения меди, когда оксиды марганца полностью растворились и закрепленные ими частицы Cu адсорбировались на оставшихся частицах (гидр)оксидов железа. Этот эффект наблюдали ранее на примере частиц свинца, адсорбированных после растворения частиц оксидов марганца на частицах гидроксилов железа [18].

Таблица 5. Количество молей Zn и Cu, приходящихся на 1 М Fe (α_{TM-Fe}) и Mn (α_{TM-Mn}), и процентное содержание отдельно (гидр)оксидов железа (Fe_{TM}) и оксидов марганца (Mn_{TM}), участвующих в закреплении Zn и Cu в черноземе за разное время экстракции солянокислым гидроксиламином при 96°C. Опыт с черноземом, сорбированным 1 мМ Zn/кг и 0.5 мМ Cu/кг (по данным [3])

Время, ч	α_{TM-Fe}	Fe_{TM}	α_{TM-Mn}	Mn_{TM}
Zn				
0.5–4	0.045	16	0.140	84
4–8	0.000	0	0.0165	100
8–12	0.000	0	0.000	0
Cu				
0.5–4	0.0016	79	0.0003	21
4–8	0.0039	100	–0.0011	0
8–12	0.0730	100	–0.0500	0

Известно, что при pH 4 частицы гидроксида марганца растворяются с высокой скоростью. В зависимости от концентрации редуцентов константа скорости составляет $k = 10^{-5} - 10^{-7}$ М/м² в с, что соответствует скорости растворения карбонатов. При том же значении pH частицы оксидов железа растворяются гораздо медленнее ($k \approx 10^{-11}$ М/м² в с), что соответствует скорости растворения слоистых алюмосиликатов [9, 24]. Поэтому при обработке почвы таким восстановителем, как гидроксиламин, оксиды марганца растворяются быстро, а (гидр)оксиды железа – медленно. За время обработки тяжелые металлы, исходно закрепленные оксидами марганца, переходят в раствор, а затем пересаждаются на нерастворенных твердых фазах, включая наиболее устойчивые частицы (гидр)оксидов железа.

Таким образом, предлагаемый метод расчета позволяет разделить тяжелые металлы на две группы, различающиеся по прочности связи с минералами-носителями, на менее устойчивые к редукции, связанные с оксидами марганца, и на более устойчивые, связанные с (гидр)оксидами железа.

Но есть ограничения, без которых возможны серьезные ошибки в расчетах. Во-первых, следует использовать данные, полученные только в первые часы экстракции металла. Более поздние данные могут отражать эффект перераспределения металла между геохимическими фазами. Во-вторых, концентрация тяжелого металла в почве должна быть низкой. Так, при высоком насыщении чернозема (17.9 мМ Zn/кг) расчет, основанный на начальном этапе экстракции дает абсурдный результат: при растворении 1 М Mn растворяется 0.92 М Zn. Как отмечалось выше, закрепить такое большое количество Zn оксиды марганца не в состоянии. Возможная причина ошибки лежит в перераспределении Zn между

фазами [6, 14, 17]. В этом случае расчет фиксирует только эффект перераспределения металла между фазами.

ФОРМЫ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ ПО ДАННЫМ СИНХРОТРОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Одна из форм контроля селективности экстрагентов – сравнение состава выявленных при химическом анализе форм тяжелых металлов с реально существующими в почвах. Синхротронная техника третьего поколения позволяет это сделать.

Соединения свинца. Свинец – первый тяжелый металл, частицы которого в загрязненных почвах были изучены методом EXAFS-спектроскопии в 1994 г. В дальнейшем идентифицировано пять вторичных форм соединений свинца: Pb^{2+} -органические комплексы, Pb^{2+} -сорбированный на Fe(III)-оксидах, Pb^{2+} -сорбированный на Mn(IV)-оксидах, плумбозит и фосфаты свинца [6, 7, 14, 17].

На севере Франции изучали аэраально загрязненную свинцом почву с высоким содержанием С орг (6.4%) и pH 5.5. Методом EXAFS-спектроскопии анализировали илистую фракцию почвы (<2мкм). Выяснилось, что в ней значительная доля Pb сконцентрирована во внешнесферных комплексах (~40%), которая экстрагируется слабой 1М вытяжкой $CaCl_2$. Еще большая доля Pb связана с органическим веществом. EXAFS-спектр аппроксимируется смесью 80% Pb-гумата и 20% Pb, адсорбированного на гетите. Доминирование Pb-органических комплексов согласуется с большим количеством (71 и 77%) Pb, экстрагируемого из илистой фракции вытяжками NaOCl и $Na_4P_2O_7$. Очевидно, что органическое вещество, закрывая поверхности частиц минералов, предотвращает сорбцию ими Pb в лесной гумусированной почве [14].

В загрязненных высокогумусированных почвах низкая подвижность свинца объясняется образованием стабильных Pb^{2+} -органических комплексов, но тип этих комплексов не был ясен до использования EXAFS-спектроскопии. Мансо с соавт. [12] изучали структурную химию свинца в почвах газонов, загрязненных частицами тетраалкила, используемого как добавка к бензину. Оказалось, что почвенный спектр резко отличается от спектров Pb с карбоксилатами, тогда как для смеси 60% Pb-салицилата и 40% Pb-катехола получено хорошее согласие с почвенным спектром. Несмотря на высокую долю карбоксильных групп в органическом веществе почв, Pb предпочтительнее хелатируется функциональными группами ароматических колец, формируя бидентантные комплексы [12, 14].

На поверхности корней тростника, произрастающего на переувлажненных почвах, свинец находится в составе органических комплексов, покрывающих

вающих частицы гидроксидов железа [7]. Органо-свинцовые частицы также идентифицированы в лесных и пахотных почвах, загрязненных отходами металлургических предприятий. К сожалению, одновременное присутствие Pb^{2+} , адсорбированного на (гидр)оксидах Fe и Mn, исключает выявление природы органических лигандов [16].

Изучали также форму соединений свинца в илистой фракции пахотной почвы с низким содержанием С орг (1.5%) и pH 7.5. В ней Pb либо входит в состав минералов, либо сорбируется как внутрисферный комплекс на поверхности минералов. Об отсутствии Pb во внешнесферных комплексах говорит неэффективность 1М вытяжки $CaCl_2$. Наилучшая аппроксимация EXAFS-спектра достигнута для смеси, включающей 45% Pb, адсорбированного на гетите, 35% Pb-гумата и 20% Pb, адсорбированного на бернесите. Фосфаты и карбонаты свинца в этой нейтральной почве не обнаружены. Содержание Pb-гуматов согласуется с масштабами экстракции вытяжками NaOCl (35% Pb) и $Na_4P_2O_7$ (44% Pb) [15]. Таким образом, доминирование Pb-органических комплексов или образование Pb-содержащих минералов зависит в первую очередь от содержания органического вещества в почве.

Методом EXAFS-спектроскопии детально изучали состав породы в двух отвалах: Хемме и Алачи, штат Колорадо, США, где концентрация Pb достигает высокого уровня 6000–10000 мг/кг [16, 17]. В тонкой фракции породы (<2мкм) отвала Хемме доминирует свинец, адсорбированный на гетите (53%), кроме того, 27% Pb сосредоточено в пироморфите $Pb_5(PO_4)_3$ и 8% Pb – в гидроцеруссите $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$. В нейтральной среде отвала Хемме (pH 6.8) свинец адсорбируется на частицах гетита, не образуя с ними кристаллических фаз.

В тонкой фракции породы (<2мкм) отвала Алачи в основном – на 85% – Pb сосредоточен в составе плумбозита $Pb[Fe_3(SO_4)_2(OH)_6]$ и только на 10% – в составе плумбоферрита $PbFe_4O_7$. Таким образом, в кислой среде, обогащенной сульфидами, свинец образует с Fe кристаллические фазы [16, 17].

Соединения цинка. Цинковые удобрения, осадки сточных вод и воздушная пыль промышленного происхождения – основные источники накопления Zn в почвах. Почвы, загрязненные Zn, на севере Франции подробно изучены методом EXAFS-спектроскопии и другими методами синхротронной техники. В этих нейтральных почвах с pH > 5.5 цинк накапливался в течение более 100 лет в результате аэраального загрязнения от ряда металлургических заводов. Образцы почвы фракционировали по гранулометрическому и денсиметрическому принципам. Вначале анализировали верхний шлаковый горизонт почвы. EXAFS-спектр его тяжелой фракции (>2.9 г/см³)

Таблица 6. Разделение форм Pb и Zn, выявленных в почвах с помощью синхротронной рентгеновской техники [13, 14], на интерпретируемые и не интерпретируемые системами Тессiera и BCR

Интерпретируемые			Неинтерпретируемые	
ТМ-гуматы	оксиды Fe и Mn	карбонаты	фосфаты	силикаты
Pb-гуматы	Pb на гетите Pb на бернессите Плюмбоарозит $Pb[Fe_3(SO_4)_2(OH)_6]_2$ Плюмбоферрит $PbFe_4O_7$ Франклинит $ZnFe_2O_4$ Zn-магнетит Zn-гетит (?) Zn-фероксигит Zn-бернессит (?)	Гидроцеруссит $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ Zn-гидроталькит (?) $Zn_3Al(OH)_8(CO_3)_6$ Гидроцинкит (?) $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$	Пироморфит $Pb_5Cl(PO_4)_3$	Виллемит Zn_2SiO_4 Керолит $Si_4(Mg_{2.25}Zn_{0.75})O_{10}$ Zn-гекторит Гемоморфит $Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2$

аппроксимируется смесью двух техногенных минералов: 41% виллемита Zn_2SiO_4 и 28% франклинита $ZnFe_2O_4$. Согласие модельного и экспериментального спектров – высокое [13].

Затем методом микро-EXAFS-спектроскопии изучали частицы Zn в нижних (незагрязненных) и пахотных горизонтах почв. Органицинковые соединения в гумусированных горизонтах отсутствуют, что доказано сходством спектров исходных почв и обработанных H_2O_2 . Эти спектры аппроксимировали однокомпонентной моделью. Наилучшее совпадение получено для силикатов: Zn-содержащего керолита $Si_4(Mg_{2.25}Zn_{0.75})O_{10} \cdot (OH)_2$ и адсорбированного Zn гекторита.

Спектры Zn-замещенного гетита, цинка, адсорбированного на бернессите, Zn-гидротальцита $Zn_3Al(OH)_8(CO_3)_{0.5}$ и гидроцинкита $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ показывают слабое сходство с почвенным спектром. Результаты однокомпонентного моделирования указывают только на возможное их присутствие, но они не доминируют в этой почве.

Детально изучали минеральную природу Fe- и Mn-носителей цинка в отдельных частях почвенного образца, отобранного в районе Морте де Норд, северная Франция. Два микро-EXAFS-спектра в области Fe-зерен и третий в Fe-содержащей глинистой матрице оказываются похожими и отвечают спектру фероксигита $\delta FeOOH$, следовательно, Zn закреплен фероксигитом. Спектр марганца в составе Mn-сферул отвечает гексагональному Zn-бернесситу, у которого отношение Zn : Mn равно 0.008 [13].

Таким образом, франклинит, виллемит, гемиморфит и Zn-содержащий магнетит, обнаруженные в тяжелой фракции загрязненного поверхностного горизонта почвы, являются главными техногенными Zn-содержащими поллютантами металлургических предприятий. В илстой фрак-

ции почв сосредоточены вторичные соединения Zn. В отличие от первичных минералов, идентификация вторичных возможна только с применением EXAFS-спектроскопии. Ими оказались Zn-содержащие филлосиликаты и в меньшей степени – цинк, закрепленный оксидом марганца – бернесситом $(Na,Ca)Mn_7O_{14} \cdot 2.8H_2O$ и гидроксидом железа – фероксигитом $\delta FeOOH$.

Интересно, что большинство Zn-содержащих кристаллов нанометрового размера не были равномерно распределены в почвенной матрице, но образовывали агрегаты микронного размера, аналогично частицам сфалерита ZnS , осаждаемого бактериями *Desulfobacteriaceae* [11].

Сведения о формах Pb и Zn в минеральных почвах сведены в табл. 6. Часть реальных форм тяжелых металлов при последовательной экстракции методами Тессiera и BCR выявляется. Среди них гуматы свинца, карбонаты Pb и Zn, а также металлы, закрепленные оксидами железа и марганца. Но другая часть реальных форм тяжелых металлов экстракционными системами не выявляется. Это относится к найденным в почвах фосфатам Pb и силикатам Zn. Отметим, что фосфаты относятся к общим осадителям, способным образовывать кристаллические или аморфные осадки с большим числом двух- и более заряженных ионов. Силикаты относятся к веществам, осаждающим небольшую подгруппу ионов.

Важно разобраться, как себя ведут при последовательном химическом фракционировании фосфаты и силикаты тяжелых металлов. Известно, что фосфаты свинца – наиболее устойчивая форма Pb в почвах самого разного генезиса. Один из фосфатов – пироморфит $Pb_5(PO_4)_3Cl$ – высокостабильный минерал с константой растворимости $10^{-84.4}$. Частицы свинца превращаются в пироморфит при осаждении в почвах с высоким содержанием хло-

ридон и фосфатов. Пироморфит обнаружен в отходах добычи руды, помпах газонов, почвах вблизи заводов по выработке фосфорной кислоты, а также и почвах, образовавшихся на геохимических аномалиях. Пироморфит надежно идентифицируется методом микродифракции электронов и RX-AFS-спектроскопии на внешней поверхности корней некоторых растений [14]. Но о растворимости пироморфита вытяжками по схемам Тессера и BCR ничего не известно. Также остается неясным характер растворимости этими вытяжками силикатов цинка.

Таким образом, факт обнаружения в минеральных почвах неучитываемых форм тяжелых металлов ставит перед почвоведом новые задачи. Во-первых, необходимы модельные эксперименты по химической обработке фосфатов и силикатов тяжелых металлов. Во-вторых, в зависимости от результатов этих опытов, следует уточнить интерпретацию действия реагентов в составе основных систем фракционирования.

Б л а г о д а р н о с т ь. Автор выражает признательность А.С. Фриду за консультацию.

ВЫВОДЫ

1. В настоящее время наиболее распространенны методы последовательной экстракции тяжелых металлов по схемам Тессера и BCR. Более сжатая схема BCR в принципе следует схеме Тессера. Обе методики включают редуцирующий и окислительный, а также остаточный этапы. Основной механизм растворения соединений тяжелых металлов в этих схемах неясен. Либо металл высвобождается за счет различия таких химических свойств реагентов, как редокс-потенциал или комплексообразующего влияния лигандов, либо только потому, что у последующего реагента ниже величина рН, чем у предыдущего.

При проверке этих схем, кроме неполной селективности реагентов, обнаружено явление перераспределения металлов, причем иногда в значительном масштабе. Это явление, вероятно, в какой-то мере обусловлено удалением обменных катионов на первых этапах экстракции, в результате чего реакционная способность коллоидов резко возрастает и они адсорбируют большое количество металла из раствора.

2. Установлено, что в одних почвах нарушение селективности "стандартных" реагентов очень существенно, а в других - незначительно. Задача состоит в том, чтобы выявить типы почв абсолютно не пригодные для такого фракционирования, пригодные условно и, наконец, пригодные вполне. Абсолютно не пригодны для такого фракционирования органогенные почвы, у которых закрепление тяжелых металлов определяется во многом химией и минералогией серы.

3. В схемах Тессера и BCR не предусмотрено выявления доли участия разных фаз-носителей в закреплении тяжелых металлов при анализе одной вытяжки. Такое разделение участия фаз-носителей можно выполнить, если проанализировать кинетику выхода тяжелого металла и основных элементов из фаз-носителей. Предложена схема такого расчета. Оказалось, что хотя кларк Mn в 38 раз ниже кларка Fe, доля участия Mn в закреплении некоторых тяжелых металлов может быть высокой. Причин этого несколько. Во-первых, доля реакционно способных соединений Mn в почвах гораздо выше доли соответствующих соединений Fe. Во-вторых, имеет значение более значительная емкость поглощения катионов оксидами марганца, чем гидроксидами железа, обусловленная высоким отрицательным зарядом оксидов марганца в широком интервале значений рН. В-третьих, имеет значение более высокая скорость редукиции оксидов марганца, чем гидроксидов железа. Расчет может показать масштабы перераспределения тяжелых металлов между фазами-носителями в ходе экстракции.

4. Одна из форм контроля селективности химических экстрагентов — это сравнение состава предполагаемых форм тяжелых металлов с реально существующими в почвах. Современная синхротропная техника показала широкий набор различных соединений тяжелых металлов. При этом только часть реальных форм тяжелых металлов при последовательной экстракции методами Тессера и BCR выявляется. Среди них гуматы свинца, карбонаты Pb и Zn, а также металлы, закрепленные оксидами железа и марганца. Другая часть реальных форм тяжелых металлов схемами экстракции не выявляется. Это относится к найденным в почвах фосфатом и силикатам тяжелых металлов.

Факт обнаружения в минеральных почвах неучитываемых форм тяжелых металлов ставит новые задачи. Во-первых, необходимы эксперименты по химической обработке фосфатов и силикатов тяжелых металлов. Во-вторых, в зависимости от результатов этих опытов, необходимо уточнить интерпретацию действия реагентов в составе основных систем фракционирования металлов: Тессера и BCR.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ладонин Д.В.* Соединения тяжелых металлов в почвах — проблемы и методы изучения // Почвоведение. 2002. № 6. С. 6Х2-692.
2. *Мотулова Г.В.* Соединения микроэлементов в почвах: системная организация, экологическое значение, мониторинг. Эдиториал УРСС. М., 1999. 166 с.

3. *Пампура Т.В.* Поглощение меди и цинка черноземом типичным в условиях модельных экспериментов // Дис. ... к. б. н. Пушкино, 1996. 170 с.
4. *Переломов Л.В.* Факторы иммобилизации тяжелых металлов в серых лесных и аллювиальных почвах Среднерусской возвышенности. Автореф. дис. ... к. б. н. М., 2001. 20 с.
5. *Ajayi S.O., Vanloon G. W.* Studies of redistribution during the analytical fractionation of metals in sediments // *Sci. Tot. Environ.* 1989. V. 87 / 88. P. 171–187.
6. *Dupont L., Guillon E., Bouanda J., Dumonceau J., Aplincourt M.,* EXAFS and EXANES studies of retention of copper and lead by lignocellulosic biomaterial // *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. P. 5062–5066.
7. *Hansel C. M., Fendorf S., Sutton S., Newville M.* Characterization of Fe plaque and associated metals on the roots of mine-waste impacted aquatic plants // *Environ. Sci. Technol.* 2001. V. 35. P. 3863–3868.
8. *Kheboian C., Bauer C.F.* Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments // *Anal. Chem.* 1987. V. 59. P. 1417–1423.
9. *Jun Y.S., Martin S.T.* Microscopic observations of reductive manganite dissolution under oxic conditions // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. P. 2363–2370.
10. *Kuo S.* Concurrent sorption of phosphate and zinc, cadmium or calcium by hydrous ferric oxide // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1986. V. 50. № 6. P. 1412–1419.
11. *Labrenz M., Druschel G.K., Thomsen-Ebert T., Gilbert B., Weich S.A., Kemner K.M., Logan G.A., Simmons R.E., De Stasio G., Bond P.L., Lai B., Kelly S.D., Banfield J.F.* Formation of sphalerite (ZnS) deposits in natural biofilms of sulfate-reducing bacteria // *Science*, 2000. V. 290. P. 1744–1747.
12. *Manceau A., Boisset M.C., Sarret G., Hazemann J.L., Mench M., Cambier P., Prost R.* Direct determination of lead speciation in contaminated soils by EXAFS spectroscopy // *Environ. Sci. Technol.* 1996. V. 30. P. 1540–1552.
13. *Manceau A., Lanson B., Schlegel M.L., Harge J.C., Musso M., Eybert-Berard L., Hazemann J-L., Chatignier D., Lamble G.M.* Quantitative Zn speciation in smelter-contaminated soils by EXAFS spectroscopy // *American J. Sci.* 2000. Vol. 300. P. 289–343.
14. *Manceau A., Marcus M.A., Tamura N.* Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques // *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science. Reviews in Mineralogy and Geochemistry.* Washington. DC. 2002. V. 49. P. 341–428.
15. *Martinez C.E., McBride M.B., Kandianis M.T., Duxbury J.M., Yoon S-J., Bleam W.F.* Zinc-sulfur and cadmium-sulfur association in metalliferous peats: evidence from spectroscopy, distribution coefficients and phytoavailability // *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. P. 3683–3689.
16. *Morin G., Ostergren J.D., Juillot F., Hldefonse P., Calas G., Brown J.E.* XAFS determination of the chemical form of lead in smelter-contaminated soils and mine tailings: Importance of adsorption process // *Am. Mineral.* 1999. V. 84. P. 420–434.
17. *Ostergren J. D., Brown G.E., Parks G.A., Tingle T.N.* Quantitative speciation of lead in selected mine tailing from Leadville, Co. // *Environ. Sci. Technol.* 1999. V. 33. №10. P. 1627–1636.
18. *Raksasataya M., Langon A.G., Kim N.D.* Assessment of extent of lead redistribution during sequential extraction by two different methods // *Analyt. Chem. Acta.* 1996. V. 332. P. 1–14.
19. *Scheckel K.G., Impellitterri C.A., Ryan J.A., Mcevoy T.* Assessment of extraction procedure for perturbed lead-contaminated samples with and without phosphorus amendments // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. P. 1892–1898.
20. *Shen Xiao-Quan, Chen Bin.* Evaluation of sequential extraction for speciation of trace metals in model soil containing natural minerals and humic acid // *Analyt. Chem.* 1993. V. 65. P. 802–807.
21. *Tessier A., Campbell P.G.O., Bisson M.* Sequential extraction procedure for the speciation of the particulate trace metals // *Analyt. Chem.* 1979. V. 51. P. 844–851.
22. *Whalley C., Grant. A.* Assessment of the phase selectivity of the European Community Bureau of Reference (BCR) sequential extraction procedure for metals in sediment // *Analyt. Chem. Acta.* 1994. V. 291. P. 287–295.
23. *Xia K., Blem W., Helmke P.A.* Studies of nature of Cu²⁺ and Pb²⁺ binding sites in soil humic substances using x-ray adsorption spectroscopy // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1997. V. 61. P. 2211–2221.
24. *Zinder B., Furrer G., Stumm W.* The coordination chemistry of weathering. 2. Dis-solution of Fe(III) oxides // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1986. V. 50. P. 1861–1869.

Methods of Sequential Extraction of Heavy Metals from Soils: New Approaches and the Mineralogical Control (Review)

Yu. N. Vodyanitskii

The analysis of published data shows that the sequential extraction of heavy metals from soils according to the schemes suggested by Tessier and by the European Community Bureau of Reference (BCR) does not ensure the selectivity of the extraction of heavy metal compounds from certain carriers and can result in the artificial redistribution of heavy metals by fractions. A new approach is based on the assessment of the kinetics of metal extraction from certain carriers. A wide range of heavy metal compounds in soils have been identified using the method of synchrotron X-ray radiation. It is argued that the schemes of Tessier and the BCR are applicable for the determination of the contents of Pb humates, Pb and Zn carbonates, and heavy metals bound with hydroxides of Fe and Al. However, these methods are not suitable for the determination of phosphates and silicates of heavy metals.