РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ НАУК ПОЧВЕННЫЙ ИНСТИТУТ имени В.В. ДОКУЧАЕВА

Ю.Н. ВОДЯНИЦКИЙ

ИЗУЧЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ

Москва 2005 ББК П03

B62

УДК 631.41

Рецензенты: доктор сельскохозяйственных наук, профессор В.А. Большаков, доктор биологических наук Д.Л. Пинский, кандидат биологических наук Л.К. Садовникова.

Ю.Н. Водяницкий

В62 Изучение тяжелых металлов в почвах. – М.: ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН, 2005. ISBN 5

Отражены достижения современных методов исследования форм тяжелых металлов И металлоидов. Обобщены современные данные о химии и минералогии тяжелых металлов для ряда техногенных геохимических аномалий. Приводятся многочисленные сведения о формах тяжелых металлов и их носителях в почвах Западной Европы и Северной Америки. Основное внимание уделено синхротронной рентгеновской технике третьего поколения. С ее помощью получены принципиально новые данные о формах металлов, часто расходящиеся с представлениями, полученными методами химического фракционирования. Это требует пересмотра основных схем химического фракционирования тяжелых металлов. Анализ форм металлов молекулярном масштабе позволяет эффективно В мелиорировать загрязненные контролировать почвы И состояние опасных техногенных геохимических аномалий.

ББК П03

В $\frac{3702040000 - 002}{1P8(03) - 05}$ без объявл.

©Почвенный институт им. В.В. Докучаева ©Водяницкий Ю.Н., 2005

ISBN 5

введение

Условно все почвоведение можно разделить на «фундаментальное», изучающее в первую очередь генезис почв, и «прикладное», призванное отвечать на следующие вопросы: обеспечить население доброкачественной пищей и дать ему здоровую среду обитания. Первую прикладную проблему решают специалисты агропочвоведы. Второй проблемой занимаются почвоведы-экологи. сферу В экологического почвоведения попадают самые различные проблемы, в том числе загрязнение почв тяжелыми металлами и металлоидами, различными органическими поллютантами и т.п. Оставив в стороне влияние выбросов органических поллютантов, в этой книге сосредоточимся на проблеме загрязнения почв тяжелыми металлами и металлоидами.

В Западной Европе и США проблема тяжелых металлов возникла с началом технической революции, хотя ее масштабы долго не осознавались общественностью. В 50-60-х гг. XX в. стран строгие парламенты этих принимают законы. направленные на повышение качества жизни, включая меры по очистке воздуха, воды и почвы. В США Федеральный закон о государственной политике в области окружающей среды был принят в 1970 г. На базе этого комплексного закона в последующие годы появились и другие: о чистой воде, воздухе, почве и т.д. С их принятием экологическая ситуация в стране резко изменилась к лучшему, выброс новых поллютантов резко сократился.

Меры, принимаемые в промышленно развитых странах, благоприятно отразились на экологии планеты. В глобальном масштабе началось уменьшение загрязненности биосферы тяжелыми металлами, что обусловлено закрытием предприятий с устаревшей технологией и строительством остались экологически чистых заводов. Ho места. сильнозагрязненные в результате предыдущей неразумной деятельности человека.

Таким образом, надо различать глобальное, региональное и локальное загрязнения тяжелыми металлами. На локальном

уровне проблема загрязнения почв тяжелыми металлами остается. Достаточно вспомнить критическую экологическую ситуацию на Кольском полуострове и в таких городах, как Череповец, Норильск и Магнитогорск. В северной Франции и Бельгии сильно загрязнены почвы, попавшие в зону воздействия ныне снесенных металлургических заводов (Manceau et al., 2000). В юго-восточной части Франции образовались техногенные геохимические аномалии в виде рудных отходов, обогащенных мышьяком (Morin et al., 2003).

Изучению тяжелых металлов посвящено множество работ. Подробно изучены техногенные источники тяжелых металлов. В почвах анализируется валовое содержание разных металлов (Большаков и др., 1993; Орлов и др., 2002). Но оценить опасность загрязнения на основе определения только валового содержания не возможно. Токсическое действие поллютантов зависит от их форм, от степени окисления элемента с переменной валентностью, от характера закрепления металлов минеральными и органическими носителями и др. Среди носителей тяжелых металлов основную роль играют гумусовые вещества и глинистые минералы, а также оксиды марганца и железа. Последние выполняют важную роль в фиксации тяжелых металлов такими новообразованиями как Fe-Mn-ортштейны (Водяницкий, 2005).

Традиционно формы тяжелых металлов почвах В анализируют косвенно, путем химического анализа И последующего привлечения методов термодинамического расчета (Горбатов, 1988; Пинский, 1997). Но в последние годы активно развиваются прямые методы определения форм тяжелых металлов и металлоидов в почвах. Среди них ведущее место занимает синхротронная рентгеновская техника. Именно с ее помощью получена важнейшая информация о формах тяжелых металлах в почвах.

Автор благодарит И.В. Перминову за консультации. Особая признательность рецензентам В.А. Большакову, Д.Л. Пинскому и Л.К. Садовниковой за полезные советы.

Глава 1. ИЗУЧЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОИДОВ МЕТОДАМИ СИНХРОТРОННОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ РАДИАЦИИ

Идентификация форм тяжелых металлов в почвах сопряжена Традиционная с рядом трудностей. рентгендифрактометрия часто оказывается бесполезной, так как не способна выявлять малое количество минералов этих металлов и устанавливать их связь с фазами-носителями. Просвечивающая электронная микроскопия, сопровождаемая микродифракцией электронов, позволяет выявить замещение тяжелыми металлами железа и марганца в составе их оксидов (Чухров и др., 1989; Водяницкий, 2005). Но просвечивающая микроскопия электронная лает лишь качественную информацию. Кроме того, она предполагает диспергацию почвенного образца, что в ряде случаев искажает реальные отношения между почвенными фазами. Наиболее эффективно применение синхротронного рентгеновского излучения.

Методы синхротронной радиации, основанные на использовании ускорителей, сообщающих заряженным частицам огромную энергию, сейчас используются В различных отраслях науки, в том числе в почвоведении. В синхротронах, огромных сооружениях диаметром в сотни метров, элементарные частицы ускоряются в магнитном поле, образуя мощное рентгеновское излучение очень высокой яркости и чистоты.

Третье поколение источников синхротронной радиации используется в Европейском центре синхротронной радиации (ESRF) в Гренобле, Франция, а также в США: в центре Advanced Light Source (ALS) в университете Беркли, в Стенфордской синхротронной радиационной лаборатории (SSRL) и в центре National Synchrotron Light Source (NSLS) в Брукхевенской Национальной Лаборатории, шт. Нью-Йорк. Исследования тяжелых металлов в почвах, выполненные в этих центрах, начались с 1994 г. (Cotter-Howells et al., 1994; Manceau et al., 1996; Manceau et al., 2000; Manceau et al., 2002; Jain, Loeppert, 2004).

В настоящее время методы синхротронной радиации позволяют изучать состав твердой фазы в микрообъеме, состояние окисления элементов с переменной валентностью, распределение тяжелых металлов И металлоидов R ненарушенных почвенных образцах и характер их связи с фазами-носителями. Для этого используется рентгеновская микрофлуоресценция (µXRF), рентгеновская микродифракция (µXRD), анализ рентгеновских спектров вблизи полосы (XANES) и расширенный поглощения анализ тонкой структуры спектров поглощения (EXAFS). Эта структурная имеет необходимую специализацию: техника слабоупорядоченным чувствительность к частицам И достаточный предел идентификации форм тяжелых металлов при их содержании свыше ~0.01 %. При обычном режиме съемки на облучение одной точки уходит от нескольких десятков секунд до нескольких минут, в результате на анализ одного почвенного образца требуется несколько часов.

Тонкая структурная информация позволяет обнаружить большинство доминирующих форм тяжелых металлов. При благоприятных условиях идентифицируется и определяется содержание рассеянных фаз (Scheinost et al., 2002). Обычно разложение экспериментального спектра позволяет выявить до 3-4 основных фаз.

Рентгеновская микрофлуоресценция

Метод рентгеновской микрофлуоресценции давно используется определения соотношения для между различными металлами в микромасштабе. Но применение техники синхротронного излучения и улучшение качества фокусирующей аппаратуры резко увеличило эффективность метода. Исключительная чувствительность микроэлементов к синхротронному рентгеновскому излучению и высокое пространственное разрешение (несколько мкм²) объясняют растущий интерес почвоведов к этой технике.

Первый шаг анализа частиц минералов состоит в составлении картин распределения химических элементов в

пределах гетерогенного почвенного образца. Массив данных представляется в виде картин распределения элементов. Они обычно даются в обратном контрасте, т.е. высокая элемента концентрация представлена темной областью (Manceau et al., 2002). При этом для каждого элемента выбирается своя шкала светлоты, поэтому сравнивать содержание различных элементов по степени светлоты нельзя. Прямые И обратные корреляции концентраций микроэлементов с Fe, Mn, P и S позволяют отнести тот или иной микроэлемент к (гидр)оксидам железа или марганца, фосфатам и/или сульфидам (Manceau et al., 2002).

Важно затем адекватно обработать большой массив данных. Наиболее часто при картировании используют шкалу серых тонов для каждого элемента, после чего картины сравнивают (Manceau et al., 2002). Следующий уровень обработки данных – составление трехцветных карт. Обычно картина включает красный, зеленый и голубой цвета. Яркость исследуемой области зависит от суммарного вклада компонентов, а цветовой тон – от их соотношения (Manceau et al., 2002).

Более точную информацию дает использование статистических методов. В частности, применение кросскорреляционной функции. Строятся диаграммы рассеяния элементов. На них по одной оси откладывается концентрация одного элемента, а по другой – другого элемента. Для установления характера статистической связи элементами применяют модифицированный межли коэффициент корреляции Пирсона для непараметрических показателей р (Manceau et al., 2002). Метод позволяет установить статистические связи между содержанием тяжелых металлов и макроэлементами (Fe, Mn), образующими минералы-носители. Высокая корреляция между элементами в пространстве указывает на вероятность закрепления тяжелого металла конкретным минералом-носителем.

В качестве примера рассмотрим распределение химических элементов в бурой лесной почве из района Монте де Норд,

Франция (Manceau et al., 2003). На верхней части рис. 1 различаются две области связи Fe-Zn. У большинства точек интенсивность отражения Fe и Zn низкая, тогда как у небольшого числа точек высокая. Первая группа точек отвечает глинистой матрице, а вторая – ожелезненным зернам очень малого размера 10-20 мкм.

Основная доля Zn ассоциирована с марганцем в составе Мп-сферул относительно большого размера ~300 мкм. Для частиц марганца (в отличие от железа) вообще характерны крупные размеры. Крупные, отрицательно заряженные слабо частицы оксидов марганца ассоциированы с частицами филлосиликатов, образуя одноименными достаточно независимую геохимическую фазу (Водяницкий, 2005). На рис. 1-В отражен состав черных Мп-содержащих сферул. Здесь отмечается очень слабая корреляция в распределении Fe и Mn. Связь цинка с железом также слабая; гораздо теснее связь Zn с Mn.



Рис. 1. Диаграммы рассеяния нормализованной интенсивности рентгеновского отражения элементов в бурой лесной почве, район Монте

де Норд, Франция. А – глинистая матрица, В – Fe-Mn-ортштейн. Из (Manceau et al., 2003).

Таким образом, устанавливают зависимости между содержанием тяжелых металлов и макроэлементами (Fe и Mn), образующими минералы-носители. Высокая корреляция между элементами в пространстве указывает на вероятность закрепления тяжелого металла конкретным минераломносителем.

Рентгеновская микродифракция

Рентгеновская микродифракция позволяет не только идентифицировать отдельные почвенные частицы, но и, что более важно, фиксировать положение минералов в пределах почвенного образца, что не в состоянии дать ни традиционная рентгендифрактометрия, ни просвечивающая электронная микроскопия, анализирующие нарушенные образцы. Основная ценность рентгеновской микродифракции состоит В возможности сравнивать картины распределения рассеянных элементов и минералов-носителей. Если химический элемент и минерал приурочены к одной и той же области, как, например, в случае Zn и бернессита, то можно заключить, что Zn ассоциирован с бернесситом.

Рентгеновское синхротронное излучение на несколько интенсивнее излучения, которое генерируется порядков трубкой вращающимся В лабораторном с анодом оборудовании. Высокая коллимация и яркость синхротронного излучения обеспечиваются использованием совершенной микрофокусирующей оптики. Это позволяет исследовать структуру кристалла микронного размера. Но почвы - это гетерогенные многофазные системы с нонометровыми размерами частиц, в результате часто их дифракционные картины содержат только один широкий рефлекс. Достоинство синхротронного излучения выражается в возможности получения исключительно тонкого высокоинтенсивного и параллельного пучка рентгеновских лучей, что уменьшает гетерогенность материала в данной области почвенного

образца и позволяет собрать большое количество дифракционных картин.

Активные исследования почв этим методом проводятся в центре Advanced Light Source в университете Беркли, США. Рентгеновский луч фокусируется до субмикронного размера с использованием пары эллиптических зеркал особой конфигурации. Энергия луча меняется в широком интервале без смещения его фокуса. Диапазон изменения энергии луча (E) 5.5 – 14 кэВ, что соответствует длине волны $\lambda = 0.885$ – 2.25Å. На экспериментальной установке анализируются образцы размером 9 х 9 см с размером пикселя 88 мкм. Итоговый угловой диапазон 20 составляет около 30°-40° при разрешении $\Delta \theta = 0.03^{\circ}$, что достаточно для получения hkl отражения разных минералов (Manceau et al., 2002).

На освещаемой площади 14 х 11мкм объем дифракции составляет ~7 х 10⁻³ мкм³. В почвах фиксируются два основных типа дифракционных картин: острые точечные отражения от микронных и субмикронных кристаллов и дебаевские кольца от нанометровых частиц. Грубые зерна дают острые и прерывистые кольца. В почвах кристаллы кварца, полевых шпатов, карбонатов и оксидов титана формируют точечную дифракционную картину. Слюды и каолинит обычно дают умеренно структурированную картину. Структурные эффекты используют для распознания минералов рефлексов, например, каолинита и в случае наложения бернессита (Na,Ca)Mn₇O₁₄2.8H₂O. Эти два минерала трудно различаются в почвах, так как оба дают интенсивный рефлекс 001 при 7.1Å. Когда анализируют образец, обогащенный Мп, то с этим рефлексом связывают присутствие бернессита. Так как кристаллы бернессита разупорядочены, то они образуют сплошные дифракционные кольца, тогда как достаточно крупные и упорядоченные частицы каолинита и могут давать пятнистые кольца. Так, рентгеновская микродифракция различает эти два типа минералов без разрушения почвенного образца.

Распределение высокодисперсных минералов получают при растровом плоскостном анализе образца, суммируя всю дифракционную информацию. Подчеркнем, что рентгеновский микродифракционный анализ по чувствительности уступает электронному. Но рентгеновская синхротронная техника имеет важные преимущества: анализировать неразрушенные образцы почв и определять в них количество минералов. При этом параллельно выполняется несколько анализов: микрофлуоресцентный, микродифракционный, анализ спектров вблизи края полосы поглощения и расширенный анализ тонкой структуры спектров поглощения. Это позволяет на одной экспериментальной установке изучить распределение определить элементов, степень ИХ окисления, идентифицировать минералы-носители и их количество в почве, а также определить механизм закрепления тяжелого металла в молекулярном масштабе.

Анализ рентгеновских спектров вблизи края полосы поглощения

Соотношение двух видов синхротронного исследования: спектров вблизи края полосы поглощения анализа рентгеновских лучей (XANES-спектроскопии) и расширенного анализа тонкой структуры спектров поглощения (EXAFSспектроскопии) для железа показано на рис. 2 (La Force, Fendorf, 2000). На первой производной полного спектра выделена пунктиром полоса поглощения рентгеновского излучения для Fe. Основной пик XANES-спектра лежит в пределах, а два дополнительных – до и после этой полосы. Предкраевой сигнал отражает электронные переходы 1s → 3d и характеризует окружение атомов Fe. Так, у тетраэдрически координированного Fe в составе магнетита предкраевой сигнал больше, чем у октаэдрически координированного Fe. Основной сигнал отражает электронное состояние элемента, а посткраевой используется для определения форм элемента.

Обсудим особенности XANES-спектров гидроксиды железа (III). Ферригидрит FeOOH 2Fe₂O₃ 4H₂O,

лепидокрокит γ FeOOH, гетит α FeOOH и гематит α Fe₂O₃ на первой производной XANES-спектра образуют три пика. Предкраевой пик фиксируется при энергии 7111 эВ, основной пик – при 7124 эВ,



Энергия, эВ

Рис. 2. Первая производная XANES- и EXAFS-спектров Fe-содержащего образца. Полоса рентгеновского поглощения выделена пунктиром. Из (La Force, Fendorf, 2000).

а посткраевой – при 7145 эВ. У гидроксил сульфата железа, ярозита, основной сигнал приходится на более высокое значение энергии (7125 эВ), а посткраевой пик (7147 эВ) выражен слабее, чем у (гидр)оксидов железа (III). У Fe(II)минералов: сидерита FeCO₃, аморфного сульфида FeS и биотита положение основного сигнала на 2-3 эВ ниже, чем у (гидр)оксидов железа (III). Таким образом, исходя из положения пика на энергетической шкале, в почве можно отличать Fe(II)-соединения от (гидр)оксидов железа (III). Такого рода информация используется, в частности, для контроля изменения степени окисления Fe в ходе

последовательного химического экстрагирования железа и марганца из почв и осадков.

ХАNES-спектроскопия очень эффективна при определении степени окисления элементов с переменной валентностью, таких как железо, марганец или сера (Schulze et al., 1995; Xia et al., 1998). Состояние окисления элементов предварительно устанавливается на моделях. Затем экспериментальные спектры, обычно включающие элемент в различных стадиях окисления, разлагают на составляющие согласно эталонам, находящимся в базе данных.

В органогенных почвах судьба тяжелых металлов тесно связана с серой. Важные исследования проведены по изучению состояния окисления серы в составе гумусовых субстанций, извлеченных из почв и водных осадков (Xia et al., 1998). XANES-спектры были получены на синхротроне



Рис. 3.ХАNES-спектры, содержащие К-края атомов серы в составе сульфоксида, степень окисления +6 (1) и Na₂SO₄, степень окисления +2 (2). Из (Xia et al., 1998).

Брукхевенской национальной лаборатории, штат Нью-Йорк, США. По положению пика $s \rightarrow p$ перехода электронов устанавливают степень окисления серы (рис. 3). Полученные значения энергии для пика отражающего $s \rightarrow p$ переход электронов, сравнивают с положением основного пика элементной серы (2472 эВ). Сканирование образца начинается на 20 эВ ниже абсорбционного пика и ведется до 50 эВ выше его значения с шагом 0.2 эВ (Xia et al., 1998).

В силу того, что в почве сера обычно находится в разном экспериментальном состоянии окисления, на спектре наблюдается несколько пиков или перегибов. Поэтому XANES-спектр аппроксимируют серией гауссовых пиков, отражающих индивидуальные s → p переходы, а также функцией арктангенса, отражающей подъем нулевой линии экспериментального спектра (Xia et al., 1998). Само разложение спектра на гауссовы компоненты проводят из условия минимума среднего квадратичного отклонения модели от исходного спектра. Положение пика используют для идентификации степени окисления серы, а площадь пика отражает процент серы с данной степенью окисления (рис. 4).

Установлено, что пики органических дисульфидов, а также сульфидов и тиолов находятся в интервале 0.3-0.8 эВ, тогда



Рис. 4. Калибровочные прямые зависимости от прироста энергии на XANESспектре степени окисления серы (1) и нормированной площади адсорбированного эффекта (2). Из (Xia et al., 1998).

как пики органических тиофенов в интервале 1.3 - 1.8 эВ. Хотя идентифицировать специфические химические формы каждого типа восстановленных частиц серы не удается, но можно отличать формы органосульфидов и тиолов от других форм органических тиофенов. В результате XANES-спектроскопия успешно выявляет степень окисления серы. Точность установления доли серы в каждом окислительном состоянии составляет от ± 5 до $\pm 10\%$ (Xia et al., 1998).

состояние окисления. Фактическое в отличие ОТ формального, отражает реальную электронную плотность в валентной оболочке элемента. Например, формальное состояние окисления серы равно 0 в составе органосульфидов (R-S-R) и -1 в тиолах (R-SH). Но фактическая степень окисления серы в органосульфидах и тиолах колеблется от 0 до 0.5 в зависимости от того, связана сера с S, H или с C или с комбинацией этих элементов (табл. 1).

Компонент	Структура	Степень окисления	
		формальная	фактическая
Сульфид	R–S–R	0	≈0.5
Тиол	R–SH	-1	≈ 0.5
Тиофен	\sqrt{s}	0	≈1
Сульфоксид	O R–S–R	2	≈2
Сульфит	0 R-O-S-OH	4	≈3.6
Сульфон	0 R–S–R	4	≈4
Сульфонат	0 0 H-O-S-R 0	5	5
Сульфат	0 H-O-S-O-R 	6	6

Таблица 1. Структура компонентов серы с различной степенью окисления.

Разница между фактическим и формальным окислением не существенна для органической серы с высокой валентностью (≥+4). Поэтому значение окисления высоковалентной серы округляют до целого числа.

В качестве примера спектры после корректировки нулевой линии для 4-х гумусовых образцов даны на рис. 5 (Xia et al., 1998). На каждом спектре отмечено четыре очевидных максимума (b, c, e и f) превышения энергии поглощения К-краем атомов серы в интервале от 0 до 10 эВ. Два других максимума (a и d) не очевидны, но вторая производная спектра на рис. 5 фиксирует эти скрытые пики. Наличие максимумов



Рис. 5. XANES-спектры, содержащие К-края атомов серы в составе гуминовых кислот, выделенных из речной воды (1), из торфяной почвы шт. Миннесота (2), из минеральной почвы, шт. Висконсин (3). На второй производной спектра гуминовых кислот (4), выделенных из торфяной почвы, шт. Миннесота, скрытые пики а и d показаны стрелками. Энергия выражена относительно края атомов элементарной серы. Из (Xia et al., 1998).

при разных значениях энергии показывает, что сера существует в разных состояниях окисления во всех четырех гумуссодержащих образцах.

Расширенный анализ тонкой структуры спектров поглощения

Метод очень эффективен при изучении плохоокристаллизованных минералов. EXAFS-спектроскопия дает информацию о металлах в твердой фазе почв в молекулярном масштабе, в частности, позволяет определить формы сорбционных комплексов и характер закрепления тяжелых металлов минералами-носителями.

Физически этот метод основан на следующих предпосылках (Тео, 1986). Известно, что при прохождении пучка рентгеновских лучей через образец интенсивность *I* пучка ослабевает за счет влияния двух различных процессов: изменения первоначального направления фотонов (рассеяния) и их поглощения (абсорбции). Именно последний процесс и изучается в ходе анализа EXAFS.

Исчезновение фотонов в процессе поглощения происходит вследствие ионизации атома, когда энергия кванта тратится на удаление электрона с внутренних орбит атома. Возбужденный атом возвращается в нормальное состояние путем целой серии разных переходов. Ослабление интенсивности рентгеновских лучей, прошедших через образец толщиной t, при условии, что на поверхности частицы при t = 0 интенсивность $I = I_0$, выразится так:

$I_t = I_0 \exp(-\lambda \mu),$

где μ - коэффициент ослабления первичного потока рентгеновских лучей. EXAFS-спектроскопия основана на изучении изменения коэффициента поглощения μ для химического элемента в зависимости от длины волны λ.

Коротко, в ходе EXAFS-спектроскопии измеряется абсорбции веществом рентгеновских лучей в зависимости от прилагаемой энергии вплоть до 800 эВ за границами края полосы поглощения данного элемента. За этим краем

наблюдаются осцилляции. Если бы атомы изучаемого элемента были изолированы, кривая μ (λ) была бы без осцилляций. При анализе тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения исследуется только осциллирующая часть абсорбционного коэффициента $\Delta\mu$, нормированного на коэффициент поглощения μ_0 атома, т.е. $\chi(k) = (\mu - \mu_0) : \mu_0$, где k - вектор фотоэлектронной функции.

Фурье-преобразование функции $\chi(k)$ приводит к функции радиального распределения F(R), пики которой содержат информацию о расстояниях от центрального до соседних атомов, составляющих первую, вторую и третью координационные сферы.

Первый максимум на кривой F(R)соответствует расстояниям металл-анион, а второй - расстояниям между ближайшими катионами (Ме-Ме), находящимися в соседних полиэдрах. Полиэдры могут контактировать друг с другом гранью, ребром или вершиной. Расстояния между атомами металлов при каждом из таких контактов разные, они устанавливаются методом EXAFS-спектроскопии. Для того, чтобы выделить расстояния между атомами металлов и число атомов в каждой координационной сфере, проводят операцию обратного Фурье-преобразования отдельно для каждого из пиков на кривой F(R). У новой функции амплитуда (A) и частота осцилляций электронной волны зависят от числа атомов N данной координационной сферы и расстояния d от соответствующего центрального атома ло атома координационной сферы, т.е. A = f(N, d). Определение искомых величин N и d ведется методом подбора таких расстояний от центрального атома до атомов анализируемой координационной сферы, при которых рассчитанные функции $\chi'(k)$ в максимально возможной степени совпадают с экспериментальными.

В отличие от дифракционной техники, эффективность EXAFS-спектроскопии не зависит от дальнего порядка вещества и используется для анализа тонкой (локальной) структуры как кристаллических, так и аморфных тел. Другое

достоинство – химическая специализация метода. Если сконцентрирован, EXAFSизучаемый элемент то спектроскопия способна идентифицировать минерал-носитель или определить локальную структуру слабоокристаллизованных частиц. Если же элемент рассеян, то EXAFS-спектроскопия различает механизм его распределения в матрице носителя в молекулярном масштабе (Brown et al., 1999).

Идентификация минералов-носителей. Рентгеновская дифракция, безусловно, наиболее адекватный метод для идентификации минералов. Но если у фазы-носителя имеются обширные кристаллические дефекты (замещения, вакансии, смещения пакетов), то размер когерентно рассеивающих доменов может уменьшиться до десятков ангстрем, что затрудняет использование дифракции.

Несмотря на слабую окристаллизованность частиц. например ферригидрита, в них металлсодержащие полиэдры (обычно октаэдры) все же контактируют вполне идентичным для данного типа структуры образом – гранями, ребрами или вершинами, что позволяет определить расстояние металлметалл (Ме-Ме). Это резко противоречит стеклам, в которых углы между полиэдрами варьируют вплоть до нескольких десятков градусов, что приводит К неопределенности расстояний Ме-Ме. Например, в кварце тетраэдры SiO₄ формируют трехмерную сетку со средним углом связи Si-O-Si в 144°. Но в противоположность кристаллу, в стеклофазе угол связи варьирует в широком интервале от 120 до 180°. Данное различие между истинно аморфным состоянием и структуры очень дальним порядком важно. Даже В слабоупорядоченных **EXAFS**природных частицах спектроскопия выявляет характер сферы у данного металла, из чего можно вывести локальную структуру атома.

На рис. 6 сравниваются картины порошковой рентгендифрактометрии и EXAFS-спектры окристаллизованного оксида германия αGeO₂ (со структурой



кварца), аморфного оксида германия αGeO₂, фероксигита и ферригидрита. Аморфное сили

Рис. 6. Рентгендифрактограммы ферригидрита и Si-стекла (A). Функция радиальной структуры EXAFS-анализа упорялоченного фероксигита (бFeOOH) и разупорядоченного ферригидрита, а также аморфного и окристаллизованного оксида германия (B). Ферригидрит и аморфное стекло ренгеноаморфны. На EXAFS-спектрах видны различия в упорядоченности ферригидрита и аморфного стекла. Из (Manceau et al., 2002).

катное стекло, как и ферригидрит FeOOH [·] 2Fe₂O₃ [·] 4H₂O, дают широкие полосы рассеяния на рентгендифрактограмме.

Но на EXAFS-спектрах видны сильные различия между аморфным и слабоупорядоченным веществами. У аморфного оксида α GeO₂ небольшой второй пик говорит о слабом взаимодействии Ge-Ge, тогда как у слабоупорядоченного ферригидрита имеется два четких пика, аналогичных по интенсивности с пиками у более упорядоченного фероксигита δ FeOOH (Manceau et al., 2002). Из этого обсуждения ясно, что EXAFS-спектроскопия, благодаря способности регистрировать связи металл-металл, обладает необходимой чувствительностью для идентификации фаз-носителей, а также любых осадков сорбата. Этот метод позволяет уловить даже малые вариации в геометрии, межатомных расстояниях и состоянии окисления химического элемента.

Способность EXAFS-спектра различать структурное окружение атома хорошо иллюстрируется на примере семейства манганатов, которое включает огромное количество минералов. Диагностика основывается на том, что манганаты различаются по ряду характеристик: по числу октаэдров, соединенных ребрами и вершинами, по отношению Mn³⁺ : Mn⁴⁺, по особенностям структуры. Все эти особенности EXAFS-спектроскопия успешно выявляет (Чухров и др., 1989).

Но различать филлосиликаты по EXAFS-спектрам трудно, так как эти минералы в химическом и структурном отношении слишком сложные: включают большое количество катионов (Al, Si, Fe, Mg и др.) и имеют различные структуры – три- и диоктаэдрические.

Идентификация форм металлов. При обсуждении этого рассмотрим модельную систему вопроса «Zn +филлосиликаты», которая выбрана благодаря значительной распространенности почвах и высокой В химической активности поверхности филлосиликатов. На примере этой EXAFS-спектроскопия модели покажем. как способна различать механизмы сорбции металлов.

известно, филлосиликаты Как сложены ИЗ одного центрального слоя октаэдров и двух слоев тетраэдров. Существует два типа мест на поверхности: постоянный отрицательный заряд структуры базальных плоскостей, образующийся в результате гетеровалентного изоморфного замещения катионов в решетке, и рН-зависимый заряд на ребрах слоев, образующийся за счет свободных атомов кислорода. Металл, сорбируемый на базальной плоскости, формирует внешнесферный поверхностный комплекс и поэтому легко обменивается с ионами раствора при изменении его состава (ионной силы) или же металл может диффундировать на другие места (т.е. на ребра слоев), где закрепляется прочнее (рис. 7).

Закреплению металла на ребрах слоев способствуют нейтральное значение pH и высокая ионная сила раствора. Таким путем образуется внутрисферный комплекс. Внутри- и внешнесферные комплексы вполне четко дифференцируются EXAFS-спектроскопией, так как металл-сорбат соседствует с



Эпитаксиальный рост

Рис. 7. Механизм сорбции Zn на смектите при низкой и высокой ионной силе (справа) и EXAFS-спектры моделей (слева). При низкой ионной силе Zn вначале сорбируется в виде внешнесферного поверхностного комплекса в межслоевом пространстве филлосиликата, а затем латерально диффундирует и образует внутрисферный комплекс на кромке слоя. При высокой ионной силе межслоевое пространство занято щелочными и щелочно-земельными катионами и Zn прямо сорбируется на кромке слоя. В присутствие Si цинк эпитаксиально растет на кромке филлосиликата. Трансформация внешнесферного поверхностного комплекса во внутрисферный отражается на EXAFS-спектрах в виде высокочастотных

перегибов, интенсивность которых растет по мере роста ионной силы (показано стрелками). Из (Manceau et al., 2002).

оболочкой металла-сорбента при внутрисферном механизме и не соседствует с ней при внешнесферном механизме закрепления (Manceau et al., 2002). При высоком значении pH концентрации или высокой катионов металл-сорбат полимеризуется образует различные виды осадков И (новообразованные филлосиликаты, гидроксиды металлов), закрепленные или не закрепленные на поверхности минераланосителя. Все эти осадки различаются по форме EXAFSспектров, что позволяет их идентифицировать в почве.

В заключение отметим, что в последние годы удалось преодолеть недостатки EXAFS-спектроскопии, обусловленные малой чувствительностью к рассеянным частицам и к металлсодержащим филлосиликатам (Manceau et al., 2000).

Первая проблема в настоящее время решается путем совмещения EXAFS-спектроскопии с микрорентгенфлуоресценцией, а вторая – путем применения поляризованной P-EXAFS-спектроскопии. Рассмотрим обе проблемы.

1. Сигнал EXAFS представляет собой средневзвешенный вклад всех форм данного металла в почвенном образце. Основные формы выявляют, исходя из линейной средней квадратичной аппроксимации известных соединений Ho микроэлементов. здесь имеются определенные ограничения. Во-первых, легко выявляются только главные фазы почвы. Во-вторых, нельзя включать слишком много компонентов для аппроксимации почвенного спектра: информационное содержание EXAFS-спектра не позволяет его линейно расщеплять более чем на четыре индивидуальных компонента. В-третьих, у частиц металла с сильным рентгеновским рассеянием (с высоким атомным номером Z) сигнал мощнее, чем у частиц низкой плотности. Такая ситуация встречается в почвах, когда данный металл не только входит в состав минерала, но и связывается органическими лигандами, Например, 6% ошибка при определении ZnO маскирует присутствие 20% слаборассеивающих органических

соединений Zn. Для решения этих проблем используется пространственно-разрешающая структурная техника, пригодная для «точечного» анализа, в первую очередь, микро-EXAFS-спектроскопия.

2. Филлосиликаты, такие как смектиты, – главный компонент почвы. Они чрезвычайно сильно сорбируют тяжелые металлы. Но идентификация металлсодержащих филлосиликатов затрудняется тем, что обычно изучаемая илистая фракция (<2мкм) содержит также неглинистые минералы: в частности, (гидр)оксиды железа и марганца. EXAFS-сигнал от легких элементов алюмосиликатов (Si, Al, Mg) маскируется интенсивным рассеянием Fe и Mn в составе оксидов-носителей тяжелых металлов.

Чтобы повысить чувствительность EXAFS к определению металлсодержащих филлосиликатов используется поляризованные P-EXAFS-спектры ориентированных P-EXAFS-спектры обеспечивают глинистых пленок. ориентационно-зависимую структурную информацию И позволяют анализировать локальную структуру слоев параллельно перпендикулярно силикатов И базальной плоскости (001) путем варьирования угла между вектором электрического поля и поверхностью глинистой пленки (Manceau et al., 2000).