

Глава 2. МЕТОДЫ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ЭКСТРАГИРОВАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

При химическом мониторинге загрязнения почв тяжелыми металлами наиболее широко используются системы последовательного фракционирования (Пампура и др., 1993; Пампура, 1996; Мотузова, 1999; Переломов и др., 2003; Ладонин, 2002). В России наряду с другими известна система Тессьера с соавт. (Tessier et al., 1979). В Европе используют систему Тессьера и более новую, разработанную в 1994 г., европейскую систему (BCR) (Whalley, Grant, 1994; Raksasataya et al., 1996). Система BCR часто используется для идентификации форм тяжелых металлов в почвах и осадках на территории Европейского Союза.

Из обширного обзора, составленного Филгуэрасом с соавторами (Filgueiras et al., 2002), можно выявить наиболее популярные вытяжки, применяемые для анализа форм тяжелых металлов. В обзоре анализу тяжелых металлов в почвах посвящено всего 136 публикаций. Абсолютное большинство работ включает оригинальные, «авторские» методы экстрагирования тяжелых металлов, не находящие последователей. Исключение составляют две схемы: Тессьера и BCR, причем схема Тессьера наиболее популярна. Эффективность этих двух популярных схем и контролируется чаще всего методами минералогического анализа. Мы также уделим основное внимание этим схемам.

В настоящее время принцип селективности экстрагентов по отношению к конкретным фазам-носителям тяжелых металлов заменяется общим «принципом действия», например, «редуцирующее» действие гидроксиламина; «окисляющее» действие пероксида водорода; «ионный обмен» и «кислотное растворение» при обработке уксусной кислотой (Raksasataya et al., 1996).

Таким образом, современное направление работ выражается не в поиске «наилучших» химических экстрагентов, а в установлении особенностей действия «стандартных» экстрагентов на почвы резко различающихся

по химии и минералогии. Различие почв основывается на преобладании тех или иных индивидуальных, контрастных по природе «геохимических» фаз, носителей тяжелых металлов. Таких фаз выделено немного: карбонаты, (гидр)оксиды железа и марганца, глинистые минералы и гумусовые вещества (Shen, Chen, 1993). На них и проверяют селективность основных реактивов. Отметим отсутствие в этом списке оксидов алюминия, которым ранее придавалось преувеличенное значение в закреплении тяжелых металлов и металлоидов (Ковда, 1985).

Химическое действие реактивов контролируют различными способами. Наиболее эффективный минералогический и физико-химический контроль действия реактивов обеспечивают методы синхротронной радиации.

Процедура последовательной экстракции давно используется для изучения форм металлов в почвах. Считается, что она позволяет идентифицировать и определять содержание стольких форм металла, сколько используется этапов экстракции (Scheinost et al., 2002), хотя как будет показано ниже, применение кинетического анализа процесса экстракции позволяет расширить число искомых форм металла. Но у экстракционного метода анализа есть ряд недостатков. Среди них – неполное растворение фаз-носителей (La Force, Fendorf, 2000), растворение второстепенных геохимических фаз (Ostregren et al., 1999), неполное удаление растворенного металла за счет его реадсорбции (Ostregren et al., 1999), переосаждение и изменение степени окисления элемента. Поэтому химическое фракционирование способно только оперативно разделять металл по формам, соответствующим процедурам экстракции, но не всегда отражает их природные химические формы.

Система Тессьера

В Европе она широко используется, начиная с 1979 г. В табл. 2 отражены условия последовательной экстракции тяжелых металлов по схемам Тессьера и по новой европейской

схеме 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 схемы включают редуцирующий и окислительный этапы, а также остаточный этап обработки.

Таблица 2. Условия последовательной экстракции тяжелых металлов по схемам Тессьера и BCR. По (Raksasataya et al., 1996).

Этап	Схема Тессьера	Этап	Схема BCR
1	8 мл 1М хлорид магния, pH 7, взбалтывать 1 ч (извлекается «обменный» металл)	-	-
2	8 мл 1М уксусная кислота/ацетат Na, pH 5, взбалтывать 5 ч (извлекается металл, связанный с карбонатами)	1	20 мл 0.11 М уксусная кислота, pH 3, взбалтывать 16 ч (эквивалент этапов 1 и 2 схемы Тессьера)
3	20 мл 0.04 М солянокислый гидроксилламин в 25% уксусной кислоте, pH 2, 96°C, взбалтывать 6 ч (редуцирующий этап: металл, закрепленный оксидами Fe и Mn)	2	20 мл 0.1 М солянокислый гидроксилламин pH 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 и др.)	3	27% пероксид водорода, 1М ацетатаммония, pH 2 (окислительный этап: металл, закрепленный органическим веществом и др.)
5	Царская водка (остаточный этап)	4	Царская водка (остаточный этап)

Опубликовано много работ по проверке схемы Тессьера (Kheboian, Bauer, 1987; Ajayj, Vanloon, 1989; Shen, Chen, 1993). При этом выявляются различные артефакты. Первый артефакт – значительное перераспределение металлов между фазами наблюдается уже при использовании такой слабой вытяжки как 1М $MgCl_2$. Эффект перераспределения свинца выявлен с помощью чувствительной синхротронной техники. Методом EXAFS-спектроскопии изучали фракцию <100 мкм,

выделенную из отвала породы Апачи, штат Колорадо, США (Morin et al., 1999; Ostregren et al., 1999). У материала отвала реакция среды кислая. Спектры свинца снимали до и после обработки фракции раствором $MgCl_2$ (табл. 3).

Как видно из табл. 3, состав Pb-содержащих минералов в почве значительно изменился после обработки раствором $MgCl_2$. Самое главное изменение – это появление частиц Pb-гетита (45%), которых не было в исходной почве. Поскольку в раствор $MgCl_2$ свинец практически не перешел, то можно считать, что произошло перераспределение частиц свинца за счет растворения Pb-ярозита и последующей адсорбции Pb на частицах гидроксида 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 падением pH раствора с 7 до 6 после взаимодействия с образцом (Ostregren et al., 1999). Таким образом, на некоторые образцы даже слабая обработка провоцирует артефакт – перераспределение металла между фазами-носителями.

Таблица 3. Формы Pb во фракции <100мкм отвала Апачи, Колорадо, США, до и после обработки 1М $MgCl_2$ по данным EXAFS-спектроскопии

Исходный образец	После обработки $MgCl_2$
Не обнаружен	45% Pb-гетит
45% Pb-ярозит	20% Pb-ярозит
28% Pb-феррит	19% Pb-феррит
10% ванадинит	10% ванадинит
Не обнаружен	5% галенит

Важные исследования по проверке схемы Тессьера провели китайские ученые (Shen, Chen, 1993). Вначале они определяли концентрацию металлов, переходящих в раствор при растворении отдельных геохимических фаз-носителей: гематита, кальцита, пирролюзита, 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 обработав их теми же реактивами. Полученные результаты представим для наглядности в виде отношения количества фактически экстрагируемого металла к расчетному его содержанию, полученному на основании суммарной 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. 4).

Таблица 4. Отношение количества фактически экстрагированного металла к расчетному его содержанию $C_{M-факт} : C_{M-расч}$. Смеси твердых фаз включают: гематит, кальцит, пиролюзит, иллит, монтмориллонит и гумусовые кислоты. Экстракция выполнена по схеме Тессiera. По данным (Shen, Chen, 1993).

Элемент	Этап 1	Этап 2	Этап 3	Этап 4	Этап 5
Ca	0.8	1.0	2.1	0.8	4.4
Fe	Не опр.	0.1	0.2	1.0	1.0
Cu	»	Не опр.	0.5	1.0	2.0
Mn	1.0	0.5	0.5	104	7.6
Ni	Не опр.	0.5	0.5	38	1.5
Zn	»	Не 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

Конкретные результаты таковы. Для кальция высокое значение $C_{Ca-факт} : C_{Ca-расч} = 2.1$ на третьем этапе экстракции указывает на то, что часть обменного кальция на первых двух этапах не переходит в раствор, а реадсорбируется на частицах (гидр)оксидов железа, марганца и глинистых минералов. Для железа низкое значение $C_{Fe-факт} : C_{Fe-расч} = 0.1-0.2$ на начальных этапах экстракции указывает на то, что часть железа реадсорбируется на остающихся твердых фазах. Марганец на третьем этапе переходит в раствор из состава 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 в меньшей степени на глинах, переходя в раствор позже: на 4 и 5 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) не экстрагируются, а вновь сорбируются уже на других, более устойчивых фазах, в первую очередь на гумусовых кислотах. Действительно, на четвертом этапе, когда гумус окисляют, указанное отношение достигает высоких значений: от 1.2 для Zn до 104 для Mn.

Несмотря на появление новой европейской схемы, интерес к классической схеме Тессьера сохраняется: появляются свежие публикации, посвященные контролю действия вытяжек. Недавно кроме перераспределения металлов между фазами-носителями, обнаружен новый артефакт – неосинтез минерала свинца в ходе экстракции (Scheckel et al., 2003). В опытах исходный свинец был представлен соединениями с различной растворимостью: ацетатом свинца, англезитом $PbSO_4$, церусситом $PbCO_3$, галенитом PbS и пироморфитом $Pb_5(PO_4)_3$. Их растворимость в целом отвечала интерпретации Тессьера. Но добавка к соединениям свинца фосфата кальция резко изменила характер распределения Pb по фракциям. В присутствии фосфата резко снизилась доля обменного свинца и возросла доля нерастворимых соединений. Это объясняется извлечением Pb из обменного состояния и последующей реакцией с фосфатом, и образованием труднорастворимого пироморфита, что было подтверждено данными рентгендифрактометрии и EXAFS-спектроскопии.

Таким образом, постоянно выявляются новые особенности действия схемы Тессьера на фазы-носители тяжелых металлов. Оказалось, что в одних почвах нарушение селективности реагентов очень существенно, в других – незначительно. Вероятно, со временем можно будет выявить типы почв абсолютно не пригодные для такого фракционирования, пригодные условно и, наконец, пригодные вполне. Уже сейчас ясно, что абсолютно не пригодны для фракционирования

органогенные почвы, где закрепление тяжелых металлов определяется во многом химией и минералогией серы (Xia et al., 1997; Martinez et al., 2002).

Европейская система BCR

В 1994 г. Европейским бюро по стандартам была утверждена трехстадийная последовательная экстракция металлов (BCR). Эту систему уже используют для мониторинга окружающей среды (Raksasataya et al., 1996).

Но и новая система имеет недостатки. Отмечают слабую селективность солянокислого гидроксилamina в отношении синтетического гетита αFeOOH , соосажденного с Ni, а также – пероксида водорода в отношении гумусовых кислот, адсорбировавших Zn (Raksasataya et al., 1996). На модельных почвах наблюдали уже известный артефакт – перераспределение Pb и Cu между фазами-носителями. Например, доказано, что для смеси каолина, гумусовых кислот и кальцита, насыщенных свинцом, концентрация Cu в уксусной вытяжке снижается при увеличении доли гумусовых кислот. Очевидно, что медь реадсорбируется на гумусовых кислотах в ходе химической обработки.

Рассмотрим подробнее опыт по оценке селективности системы BCR при последовательном экстрагировании металлов (Cu, Ni, Zn) из различных фаз-носителей. Среди них были кальцит CaCO_3 , ферригидрит $\text{FeOOH} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, гумусовые кислоты, каолинит, Na-полевые шпаты, монтмориллонит и диоксид марганца (Whalley, Grant, 1994). Тяжелые металлы, выделенные из морской воды, закреплялись на модельных фазах. Предполагается, что впоследствии металл должен полностью высвободиться из фазы-носителя под воздействием конкретного абсолютно селективного реагента.

Результаты экспериментов приведены в табл. 5. В ней сравниваются предполагаемое действие разных реагентов с фактическим. 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 видно также, что действие реагентов не всегда согласуется с ожидаемым. Характер высвобождения тяжелых металлов, связанных с ферригидритом, оказался неожиданным, большая доля металла переходила в уксуснокислую вытяжку, тогда как предполагаемое влияние гидроксиламина оказалось минимальным.

Таблица 5. Сравнение ожидаемого и экспериментального действия реагентов по схеме BCR на отдельные фазы-носители тяжелых металлов (медь, никель, цинк). По (Whalley, Grant, 1994).

Фаза-носитель	Реагент, предположительно экстрагирующий большую часть металла	Реагент, фактически экстрагирующий большую часть 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	Ионный обмен
Монтмориллонит	? HOAc	NH ₂ OH · HCl	Ионный обмен
Диоксид марганца	NH ₂ OH · HCl	NH ₂ OH · HCl	Редукция

Примечание. Знак вопроса обозначает отсутствие достоверной информации о селективности и механизме действия реактива.

Второй неожиданный эффект – это экстракция одной меди из всей группы металлов, связанных с гумусовыми кислотами, в ходе третьей обработки H₂O₂ /NH₄Ac. Но Ni и Zn, предположительно связанные с гумусовыми кислотами, ведут себя иначе и в основном удаляются в результате первых двух (оказавшихся неспецифическими) экстракций. Столь легкое разрушение органо-минеральных связей означает, что Ni и Zn были адсорбированы непрочно, и их высвобождение

произошло до начала деградации органического вещества. Очевидно, что органические комплексы с Ni и Zn непрочные и их доли в почвах вряд ли существенны.

Из изученных минералов только каолинит и Na-полевоы шпат высвобождают большую долю адсорбированных металлов в уксусную кислоту. В тоже время значительная доля Cu и Zn, предварительно адсорбированного монтмориллонитом, извлекалась гидроксиламином 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 (Whalley, Grant, 1994).

Таким образом, реагенты действуют неселективно. При обсуждении причин обращается внимание на следующее. Переход металлов (Cu, Ni и Zn) в раствор из силикатов может быть скорее результатом ионного обмена, чем химически обусловленного изменения поверхности. Не ясно, какой механизм растворения соединений металлов доминирует. Среди механизмов могут быть реакции переноса электронов, протонов и комплексообразования. Полученные данные все же позволяют прояснить специфику новой европейской системы фракционирования форм тяжелых металлов.

Сравнение действия двух систем на примере свинца провели Раксасатая с соавт. (Raksasataya et al., 1996). Артефакт в виде перераспределения Pb в обеих схемах был значительным, что исключает любую попытку установить исходные формы свинца чисто химическим путем. Главные сорбенты, на которые переосаждается Pb в ходе анализа – это оксиды марганца и гумусовые кислоты (табл. 6).

Но выявлены и отличия в результатах фракционирования свинца в двух схемах. Процедура Тессьера приводит к большему выходу Pb на редуцирующем этапе, а BCR – на окислительном этапе, независимо от природы частиц свинца. Это различие обусловлено высокой концентрацией уксусной

кислоты (25%) и высокой температурой обработки (96°C) на редуцирующем этапе схемы Тессьера.

Таблица 6. Количество меди, высвобождаемой из моделей в вытяжки при последовательной экстракции по схемам Тессьера и BCR, %. Содержание этапов экстракции дано в табл. 2. По данным (Raksataya et al., 1996).

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

Примечание. Превышение суммы экстрагируемой меди 100% обусловлено неточным определением суммарного содержания адсорбированного металла.

Жесткие условия обработки влияют на гумусовые кислоты, снижая их сорбционную способность более чем на половину.

У системы BCR выявилась другая особенность. Свинец реадсорбируется на органическом веществе, (гидр)оксидах железа и марганца (Raksataya et al., 1996). Значит, пока не будет решена проблема экстракций без сопутствующего перераспределения металлов между фазами, идентифицировать характер природного распределения свинца в загрязненной почве нельзя. Например, фактически удерживаемый карбонатами свинец может быть представлен как закрепленный оксидами железа и марганца при использовании схемы Тессьера, и – органическим веществом при экстракции по схеме BCR.

Наконец, надо отметить недостаток данных по химическому фракционированию металлоидов. В частности, нет надежных данных о химическом фракционировании форм мышьяка.

Расчет вклада фаз-носителей в закрепление тяжелых металлов

Обратимся теперь к другой проблеме. Даже без учета описанных выше артефактов, имеются неопределенности в участии разных фаз-носителей на первом и втором этапах экстракции по схеме BCR. На первом этапе при обработке почвы уксусной кислотой, возможно извлечение тяжелых металлов, ассоциированных как с кальцитом, так и ферригидритом. На втором этапе при обработке почвы солянокислым гидроксиламином, возможно извлечение тяжелых металлов, ассоциированных или с оксидами железа, или марганца (Whalley, Grant, 1994). Вклад каждой из этих фаз в закрепление металла при любой из двух экстракций остается неясным, и роль «дополнительной» фазы игнорируется, что приводит к завышению роли основной фазы. Так, на основании данных химического фракционирования, считалось, что примерно $\frac{1}{2}$ всего количества тяжелых металлов в почвах связано с гидроксидами железа (Добровольский, 2003). При этом роль оксидов марганца, растворимых одновременно с гидроксидами железа, в закреплении тяжелых металлов вообще не учитывалась. Но исключая из рассмотрения оксиды марганца, мы получаем искаженный перечень основных фаз-носителей тяжелых металлов. Игнорирование вклада оксидов марганца особенно неоправданно при изучении Fe-Mn ортштейнов.

Попытаемся решить эту проблему. Очевидно, что для вычленения участия каждой фазы в данной вытяжке необходимо знать каков переход в раствор основных элементов из состава фаз-носителей, если высвобождение металла сопровождается их растворением, хотя бы частичным. Конкретно, чтобы разделить фазы-носители тяжелого металла, на которые воздействует уксусная кислота, нужно определить в вытяжке кроме этого металла, еще и содержание Ca и Fe. Соответственно, при обработке почвы раствором солянокислого гидроксиламина нужно дополнительно определить содержание Fe и Mn.

В дальнейшем, чтобы выявить долевое участие фаз-носителей, необходимо подсчитать коэффициенты, характеризующие количество растворенного тяжелого металла (ТМ), приходящегося на 1 моль растворенного Са и Fe в уксусной кислоте и на 1 моль Fe и Mn в солянокислом гидроксиламине. Обозначим эти коэффициенты как $\alpha_{\text{ТМ-Са}}$, $\alpha_{\text{ТМ-Fe}}$ и $\alpha_{\text{ТМ-Mn}}$. Чтобы установить значения коэффициентов, нужно иметь более широкий набор аналитических данных в вытяжке, кроме принятого сейчас единственного измерения в конце обработки почвы. Для этого проще всего использовать данные кинетики экстракции ТМ (и сопутствующих элементов из состава фаз-носителей) в раствор. Методики Тессьера и BCR дают для этого возможности, поскольку экстракция металлов на первых этапах ведется длительно в течение 4-6 или даже 16 часов (табл. 2).

Дадим новую методику расчета доли металла, ассоциированного отдельно с каждой из фаз-носителей. Ее удобно изложить на конкретном примере. В качестве такого примера используем опыт Пампуры (1996) по обработке чернозема раствором солянокислого гидроксилamina $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$ при $T = 96^\circ\text{C}$, согласно третьему этапу схемы Тессьера. Предварительно чернозем насыщали солями меди и цинка. В опытах использовали образцы почвы, сорбировавшие минимальное (0.5 мМ Cu/кг и 1.0 мМ Zn/кг) и максимальное (11.0 мМ Cu/кг и 17.9 мМ Zn/кг) количество металлов. Автор изучала кинетику экстракции до 12 ч. Мы в расчетах анализировали кинетику экстракции на трех этапах: на начальном через 30 мин 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 два таких уравнения:

$$\text{ТМ}_{0.5} = \alpha_{\text{ТМ-Fe}} \cdot \text{Fe}_{0.5} + \alpha_{\text{ТМ-Mn}} \cdot \text{Mn}_{0.5},$$

$$\text{ТМ}_4 = \alpha_{\text{ТМ-Fe}} \cdot \text{Fe}_4 + \alpha_{\text{ТМ-Mn}} \cdot \text{Mn}_4,$$

где индексы 0.5 и 4 характеризуют содержание элементов, полученное через 0.5 и 4 ч обработки. Решая эти уравнения,

получали искомые коэффициенты $\alpha_{\text{TM-Fe}}$ и $\alpha_{\text{TM-Mn}}$. Затем, подставив эти коэффициенты в любое из уравнений, определяли величину $\text{Fe}_{\text{TM}} = (100 \cdot \alpha_{\text{TM-Fe}} \text{ Fe}) / \text{TM}$, характеризующую в % долю участия (гидр)оксидов железа в закреплении тяжелого металла, и величину $\text{Mn}_{\text{TM}} = (100 \cdot \alpha_{\text{TM-Mn}} \text{ Mn}) / \text{TM}$, характеризующую в % долю участия 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 $\alpha_{\text{Zn-Fe}}$ и $\alpha_{\text{Zn-Mn}}$. 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. Так, известно, что максимальная сорбция цинка оксидом марганца – бернесситом составляет 0.123 моль Zn на 1 моль Mn (Manceau et al., 2000). Близкое значение можно получить, анализируя данные по сорбции Zn гетитом: 0.11 моль Zn на 1 моль Fe (Куо, 1986). Заметное превышение этих критических величин указывает на ошибку, допущенную в расчете.

Вначале рассчитаем долю участия (гидр)оксидов Fe и Mn в закреплении цинка при его низком содержании в черноземе (табл. 7). На начальном этапе экстракции коэффициент, характеризующий связь Fe с Zn, $\alpha_{\text{Zn-Fe}} = 0.045$, значительно ниже коэффициента для связи Fe с Mn: $\alpha_{\text{Zn-Mn}} = 0.140$. Следовательно, при растворении 1 моля Fe в вытяжку переходит только 0.045 моля Zn, тогда как при растворении 1 моля Mn в вытяжку переходит уже 0.14 моля Zn. Такое резкое различие в коэффициентах отражается в различном участии в закреплении цинка фазами-носителями. (Гидр)оксиды железа закрепляют

всего $Fe_{Zn} = 16\%$, тогда как оксиды марганца – весь остальной цинк ($Mn_{Zn} = 84\%$).

Таблица 7. Количество молей Zn и Cu, приходящихся на 1 моль 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, сорбировавшим 1мМ Zn/кг и 0.5 мМ Cu/кг. По данным (Пампура, 1996).

Часы	Fe		Mn	
	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

Контроль расчета показывает, 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%. При этом доля марганца (0.165 М), приходящегося на 1 моль цинка чрезмерно высока. Нереальное значение указывает на растворение оксидов марганца и перераспределение Zn между другими более устойчивыми фазами. На конечном этапе экстракции выход Zn в раствор прекратился.

Обсудим результаты расчета. 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 (Водяницкий, 2003, 2005). 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 (Manceau et al., 2000). В микромасштабе распределение Mn и Zn сильно коррелирует друг с другом, а распределение Fe и Zn коррелирует слабо.

Рассчитаем теперь долю участия (гидр)оксидов Fe и Mn в закреплении меди черноземом (табл. 7). На начальном этапе растворения значение коэффициента, отражающего связь Fe с Cu, составляет $\alpha_{\text{Cu-Fe}} = 0.0016$, а коэффициента, характеризующего связь Mn с Cu, снижается до $\alpha_{\text{Cu-Mn}} = 0.0003$. Характер закрепления меди в черноземе отличается от закрепления цинка. В основном (на 79 %) медь фиксируется гидроксидами железа и только 21% – оксидами марганца. На среднем этапе экстракции доля железосодержащих носителей меди увеличилась до 100%. Она осталась максимальной и на позднем этапе экстракции. Очевидно, мы столкнулись с эффектом перераспределения меди, когда оксиды марганца полностью растворились и закрепленные ими частицы Cu реадсорбировались на оставшихся частицах (гидр)оксидов железа. Этот эффект наблюдали ранее со свинцом, адсорбировавшимся после растворения частиц оксидов марганца на частицах гидроксидов железа (Raksasataya et al., 1996).

Известно, что в кислой среде частицы гидроксида марганца растворяются с высокой скоростью; в зависимости от концентрации редуцентов константа скорости составляет $k = 10^{-5} - 10^{-7} \text{ М/м}^2\cdot\text{с}$, что соответствует скорости растворения карбонатов. При том же значении pH частицы оксидов железа растворяются гораздо медленнее: $k \cong 10^{-11} \text{ М/м}^2\cdot\text{с}$, что соответствует скорости растворения слоистых алюмосиликатов (Zinder et al., 1986; Jun, Martin, 2003). 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 переосаждаются 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 граничные условия, за которыми возможны серьезные ошибки в расчетах. Во-первых, следует использовать данные, полученные только в первые часы экстракции металла. Более поздние результаты могут отражать эффект перераспределения металла между геохимическими фазами. Вероятно, длительный срок экстракций, принятый для схем Тессiera и BCR способствует перераспределению 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 моля Mn растворяется 0.92 моля Zn. Как отмечалось выше, закрепить такое большое количество Zn оксиды марганца не в состоянии. Возможная причина ошибки лежит в перераспределении Zn между фазами (Ostergren et al., 1999; Dupont et al., 2002; Manceau et al., 2002). В этом случае расчет фиксирует только масштабы артефакта перераспределения металла между фазами. В рамках данных схем фракционирования интерпретация результатов более надежна для слабозагрязненных почв, чем для сильнозагрязненных.