

Глава 3. ХИМИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОИДОВ

Почвы – это многокомпонентные, открытые и динамичные системы, где полное равновесие между компонентами никогда не достигается. В почвах всегда можно обнаружить самые разные формы элементов. Твердая фракция почв (а только она и рассматривается в монографии) представляет собой гетерогенный ансамбль минералов, малых органических молекул и высокополимеризованных органических компонентов, образующихся в результате деятельности живых организмов: бактерий, грибов, корней растений и т.п.

Минералы обычно делят на первичные и вторичные. Первичные минералы: кварц, полевые шпаты, оксиды титана и т.п. – наследуются в почвах от материнской породы. В последние годы в почвы вблизи заводов и рудников попадает значительное количество первичных техногенных минералов и среди них: оксиды цинка и никеля, виллемит, франклинит и т.п.

Вторичные минералы представлены филлосиликатами, оксидами железа, алюминия и марганца, а также карбонатами, которые, впрочем, могут быть и литогенными.

Органическое вещество включает живые организмы (мезофауна и микроорганизмы), мертвый растительный материал (в лесу это подстилка, а в степи – дернина) и коллоидальный гумус. Твердые компоненты объединяются вместе в виде агрегатов, создающих в почве систему пор разного размера, наполненных газом и водным раствором. Как у неорганической, так и органической твердой фазы химический состав и дисперсность сильно варьируют. С химической точки зрения коллоиды представляют собой наиболее реакционноспособную часть почвы, и она наиболее важна при оценке влияния загрязнения металлами в экосистеме.

Минеральные коллоиды включают преимущественно филлосиликаты и разное количество оксидов железа и марганца. Органические коллоиды представлены гумусовыми

субстанциями. Коллоидальные наночастицы с высокой удельной поверхностью обладают зарядом, образованным за счет действия поверхностных функциональных групп, которые закрепляют лабильные ионы. Физические, химические и биологические условия в почве непрерывно меняются, что приводит к постепенной трансформации педогенных, литогенных и техногенных частиц тяжелых металлов. Последние термодинамически неустойчивы в почвенных условиях и относительно быстро переходят в более стабильные формы. Основным процесс их первичной трансформации в почвах – переход в жидкую фазу за счет растворения. Со временем лабильные формы тяжелых металлов превращаются в более стабильные, лучше отвечающие новым условиям (Пинский, 1997; Nan et al., 2001).

Главные механизмы закрепления тяжелых металлов в почвах

Выделяют пять главных механизмов закрепления тяжелых металлов, которые четко идентифицируются методом EXAFS-спектроскопии (Brown et al., 1999; Ford et al., 2001; Manceau et al., 2002).

1. Образование внешнесферных поверхностных комплексов. При этом механизме ион-сорбат со своей водной оболочкой закрепляется на заряженной поверхности среди массы диффузных ионов с помощью электростатического взаимодействия. Частицы сорбата изолированы от металла сорбента двумя слоями кислорода, так что расстояние металл–металл (Me–Me) оказывается большим, не менее 4.5 Å. Образование внешнесферного поверхностного комплекса типично для минералов с постоянным отрицательным зарядом (филлосиликатов). Напомним, что постоянные заряды образуются в результате изоморфного замещения металлов в решетке минералов.

Для обмена катионов наибольшее значение имеют глинистые минералы типа 2:1. Поскольку межпакетные связи в трехслойных минералах ослаблены из-за симметричной

неполярной структуры пакетов, то пространство между пакетами может варьировать в широких пределах и становиться доступным для большинства катионов (Пинский, 1997). В результате емкость катионного обмена у монтмориллонита достигает ~100 смоль(+)/кг, у иллита ~30 смоль(+)/кг, а у каолинита только ~8 смоль(+)/кг. У оксидов железа и алюминия этой емкости почти нет. У органического вещества емкость катионного обмена достигает ~200 смоль(+)/кг. Филлосиликаты совместно с оксидами железа – два главных компонента большинства почв. Емкость катионного обмена в основном зависит от содержания смектитов (монтмориллонита, бейделлита, нонтронита) в почве. Неудивительно, что обменносвязанных с филлосиликатами неустойчивых частиц тяжелых металлов сравнительно много в глинистых почвах.

Так как внешнесферный поверхностный комплекс образован непрочными связями, то он может легко замещаться за счет ионного обмена. Если говорить о количестве, то фракция тяжелых металлов, закрепленных этим механизмом, может превышать 10% в загрязненных кислых почвах (Roberts et al., 2002). Но в большинстве почв эта фракция не превышает нескольких процентов. Этот мобильный обменный пул тяжелых металлов может легко опустошаться или переходить в иные формы при изменении почвенных условий, например, при росте pH или искусственном обогащении почвы минералами-сорбентами.

2. Образование внутрисферных изолированных комплексов. При этом механизме катионы-сорбаты или оксианионы связываются изолированно с поверхностью сорбента через один или несколько лигандов, обычно это кислород. Затем в ходе роста кристалла сорбированный ион может постепенно проникать в структуру сорбента (Watson, 1996). Этот сорбционный механизм развивается вследствие дефектов структуры твердого тела на поверхности. Свободные химические связи на ребрах пакетов образуют pH-зависимый переменный заряд, величина которого зависит от удельной

поверхности частицы: чем тоньше частица, тем больше у нее реакционных поверхностных мест на единицу массы. За счет этого механизма сорбция металла происходит в гораздо большем объеме, чем можно ожидать из величины емкости катионного обмена почвы. Сорбируемые внутрисферно ионы, в гораздо меньшей степени способны вновь возвращаться в окружающую среду, чем ионы, закрепляемые за счет ионного обмена. Такая форма закрепления металла минералами-носителями характерна для начальной стадии загрязнения почв.

Полиэдры металлов и металлоидов (обычно это октаэдры или тетраэдры) часто контактируют ребрами и вершинами и редко гранями с полиэдрами сорбата. Для системы «металл + сорбат», кристаллографическая природа сорбционных мест может быть установлена на основе величин расстояния Me–Me, что доступно методу EXAFS-спектроскопии.

Хотя в загрязненных почвах тяжелых металлов много, они обычно плохо идентифицируются с помощью традиционной рентгеноструктурной техники. Но, благодаря высокой энергии источников синхротронного излучения третьего поколения, сейчас удается их выявлять и анализировать. Первый поверхностный комплекс, идентифицированный в почвах, – это тетраэдрически координированный Zn, сорбированный в межслоевом пространстве гексагонального бернессита на кристаллографических позициях слоев, свободных от Mn (Manseau et al., 2002).

3. Образование многоядерных поверхностных комплексов. Этот механизм реализуется в ходе гетероэпитаксиального роста сорбата. (Термин «эпитаксия» обозначает совместную ориентировку кристаллов разных видов, когда один кристалл ориентирован в зависимости от другого, на который он нарастает). Сорбент действует как структурная подложка для нового осадка (Schlegel et al., 2001). Минеральная поверхность выполняет важную функцию, ее присутствие снижает уровень перенасыщения, необходимого для осаждения за счет сходства размеров двух решеток

(McBride, 1989). Затем катионы сорбата полимеризуются на субстрате.

Гетерогенный синтез ядер – это наиболее важный механизм кристаллообразования в почвах. Поверхность минерала-носителя снижает высокий энергетический барьер для образования зародышей новых кристаллов из раствора. Подложка и новые кристаллы координируют анионы, если две твердые частицы контактируют за счет электростатического взаимодействия (рис. 8). В результате анионная структура подложки и поверхностного осадка ориентирована одинаково. Таким образом, кристаллизуются малые кристаллы, которые из-за высокой межфазной энергии между кристаллом и раствором быстрее растворимы, чем крупные частицы. Без данной матрицы тонкие частицы более склонны к растворению, чем к росту.

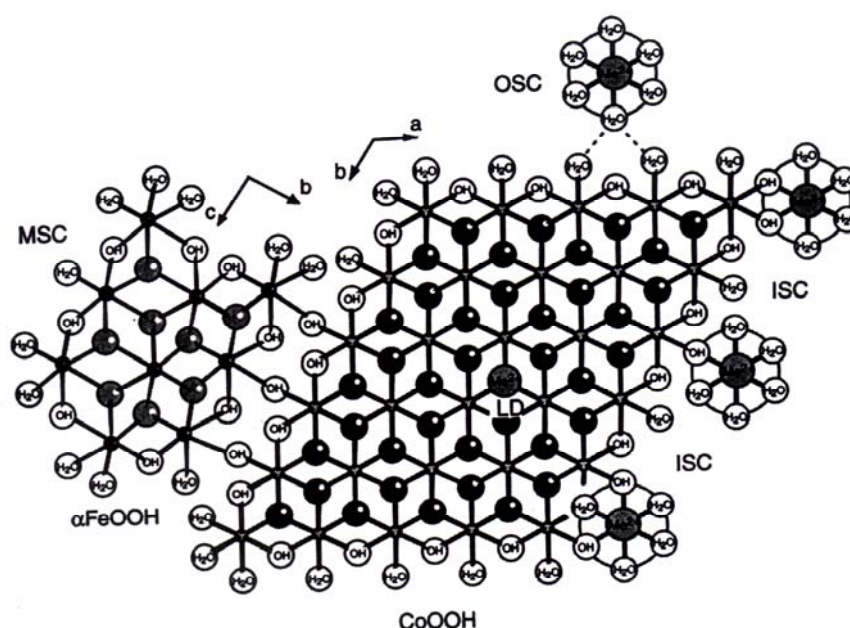


Рис. 8. Схема основных сорбционных процессов на примере CoOOH. Многоядерный поверхностный комплекс (MSC) показан в виде эпитаксии частиц гетита αFeOOH (слева). Одноядерный (ISC) монодентантный комплекс (справа в центре), одноядерный бидентантный (справа вверху) и двуядерный бидентантный (справа внизу) представляют внутрисферные

комплексы. Внешнесферный комплекс (OSC) показан вверху. Из (Manceau et al., 2002).

Многоядерный поверхностный комплекс может образовать эпитаксиальный осадок, если фазы сорбента и сорбата растут аналогично, или если они растут в форме разных слоев, образуя смешаннослойные образования (Chiarello et al., 1997). Среди последних преобладают глинистые минералы (гекторит и корренсит) и оксиды марганца (литофорит и асболан). Так, у литофорита переслаиваются слои MnO_2 и $\text{Al}(\text{OH})_3$, а у обогащенного никелем асболана слои MnO_2 и $\text{Ni}(\text{OH})_3$.

Гетерогенное образование ядер – это широко распространенный механизм покрытия поверхности минералов подложки. Считается, что в процессе участвуют микроорганизмы (Manceau et al., 2002). Образующиеся поверхностные пленки обычно мало растворимы и могут рассматриваться как формы закрепления тяжелых металлов.

4. Гомогенное осаждение происходит, когда растворенные катионы полимеризуются и осаждаются из раствора без образования структурной связи с сорбентом. Дело в том, что концентрация сорбата может опуститься ниже критической, при которой растворяются смешанные фазы, но сохраняются «чистые» (Scheckel et al., 2000; Dahn et al., 2002). Этот механизм называют «гомогенное осаждение индуцируемое растворением». Гомогенные осадки в дальнейшем покрывают субстрат оболочкой. Так как твердые растворы и смеси менее устойчивы, чем чистые металлсодержащие фазы, то этот механизм существенно закрепляет тяжелые металлы в почвах.

В качестве примера можно указать на эволюцию часто встречаемого в почвах Fe-вернадита ($\text{Fe}-\delta\text{MnO}_2$). Его рассматривают как самый ранний и неустойчивый продукт оксидогенеза железа и марганца. В ходе раскристаллизации образуются более устойчивые отдельные фазы: безжелезистый вернадит и безмарганцевый ферроксигит (Чухров и др., 1989).

5. Диффузия в решетке. С течением времени сорбированный единичный ион диффундирует в решетку сорбента, заполняя вакансии или замещая атомы сорбента.

Совместно с механизмом гомогенного осаждения, это явление постепенно уменьшает подвижность тяжелых металлов в почвах. Оба механизма приводят к постепенной стабилизации тяжелых металлов в почвах. Прямое доказательство диффузии металлов в решетку почвенных минералов установлено для гетита и кальцита.

Формы тяжелых металлов в почвах

Токсичность и биологическая доступность тяжелых металлов в почвах зависит от реакционной способности и химической формы элемента (Brown et al., 1999). Понятие «химическая форма» важнейшее, оно охватывает широкий спектр свойств элемента, то, что ранее называлось «химией и минералогией элемента». Среди этих свойств: 1) степень окисления элемента; 2) физический статус, который включает множество параметров: фазовый состав; аморфное или кристаллическое строение твердофазных частиц; разделение на коллоиды, животные и растительные клетки; нахождение на поверхности или в виде тонкой пленки на твердой частице; идентификация вида сорбционного комплекса (моно- или полимерного) на минеральной частице или органической субстанции; 3) эмпирическая химическая формула; 4) детальная молекулярная структура.

Важность подробной характеристики элемента иллюстрируется на примере с хромом. Валовое содержание хрома мало, что говорит об опасности загрязнения почвы. Но имеет значение степень окисления хрома. Когда Cr(VI) выступает как оксианион в составе тетраэдров в водном растворе, он полностью растворим, легко подвижен в грунтовой и почвенной водах и токсичен для организмов. Напротив, восстановленный до степени окисления (III), хром в составе октаэдра окружен 6 атомами кислорода, относительно мало растворим, стабилен и мало опасен для организмов (Brown et al., 1999). Как видно из этого примера, фундаментальное понимание особенностей металла должно обязательно включать описание его химических форм.

Эта точка зрения иллюстрируется и другим примером. Уровень свинца в крови людей, проживающих в разных регионах, зависит от содержания Pb в верхнем горизонте почв, когда оно варьирует от сотен до тысяч мг/кг (рис. 9). Из рис. 9 видно и другое, значительное различие в содержании Pb в крови людей в разных регионах, которое прямо не коррелирует со степенью загрязнения почвы. При одном и том же количестве валового Pb в почве его содержание в крови людей отличается в несколько раз.



Рис. 9. Зависимость содержания Pb в крови людей от количества свинца в поверхностном слое загрязненных почв Австралии и США. Из (Brown et al., 1998).

Одно из возможных объяснений этого явления заключается в разных формах соединений свинца, за счет чего в одних почвах он оказывается более доступен организмам, чем в других. Когда свинец закреплен в таких кристаллах как галенит или пироморфит, он менее растворим, менее мобилен и менее доступен, чем, когда он сорбирован на поверхности минералов. В последнем случае Pb быстро переходит в раствор за счет редукции и/или за счет подкисления среды. Влияние этих различий форм элементов хорошо подтверждается в опытах со свиньями, которые заглатывали частицы почвы или частицы отходов рудника Лидвиль, Колорадо, США.

Оказалось, что биологическая доступность свинца колебалась от 5% для рудных отходов, где доминирует галенит (PbS), до 45% для частиц почвы, где большинство Pb входит в состав оксидов железа, марганца и свинца (Brown et al., 1999).

Хотя корреляция между характером форм поллютантов и их биодоступностью показана во многих работах (Davis et al., 1992; Davis et al., 1997; Gasser et al., 1996), пока собрано мало сведений о составе этих форм при высоком уровне загрязнения почв (Davis et al., 1996). Например, современный стандарт в США ограничивает содержание As в питьевой воде в 50 мг/л независимо от состава частиц. Но мышьяк может присутствовать в разных формах: как неорганический оксианион As(III)O_3^{3-} и As(V)O_4^{3-} , как органическое соединение и т.д. Трехвалентная форма мышьяка, независимо от характера лигандов, более токсична, чем пятивалентная (Brown et al., 1999). В прошлом, мероприятия по очистке загрязненных почв или рудных отвалов планировались только на основе значений валового содержания элемента, без учета его форм, токсичности и биодоступности (Davis et al., 1992.). Такой примитивный подход был обусловлен трудностью получения информации о молекулярном уровне концентрации рассеянных элементов и в переводе этой информации в обычные биогеохимические понятия. В результате недавних исследований было установлено, что биологическая опасность часто преувеличивается, так как многие формы тяжелых металлов и металлоидов биологически не доступны.