

Глава 5. ФОРМЫ СЕРЫ И ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ОРГАНОГЕННЫХ ПОЧВАХ

Формы и подвижность состояние тяжелых металлов в органогенных почвах и торфах во многом зависят от степени окисления серы. Поэтому формам серы в составе органических веществ уделяется большое внимание.

Степени окисления серы в органическом веществе почв

Долю органической серы в торфяниках определяют обычно химическими методами. Общую серу определяют, применяя смесь азотной, хлорной и фтористоводородной кислот в присутствии катализаторов (Cu и V), что позволяет окислять все формы S (Haering et al., 1989). Растворимые сульфаты извлекаются слабым раствором ацетата Mg. Сульфатное железо окисляется 0.5 М HCl и затем H₂O₂. Содержание серы в составе сульфатов подсчитывают, исходя из количества окисленного Fe, используя стехиометрическую формулу пирита FeS₂, как наиболее распространенного сульфида. Органическую серу определяют как разницу между общей серы и суммой S в составе пирита и сульфатов.

Распределение форм серы в трех разрезах в приморских маршах на побережье Чисапикского залива Атлантического океана, шт. Мериленд показано на рис. 22. Органическая сера доминирует, при этом ее содержание зависит от количества общей серы в маршах. Но прямая зависимость наблюдалась только при высоком содержании органического вещества (C_{орг} >10%) (Haering et al., 1989).

Ранее найдена высокая корреляция между содержанием органического углерода и общей серы в приморских маршах ($r = 0.73-0.64$). Считается, что связь C_{орг} и S_{общ} проявляется благодаря органической сере. При этом нет существенной корреляции между содержанием пирита и S_{общ}. Именно с количеством органической серы связано варьирование содержания общей серы в таких маршах. Биохимический цикл серы до сих пор не достаточно ясен в силу трудно определяемого состояния окисления серы в разных почвах. В

почвах умеренного пояса более 90% общей серы находится в органической форме (Morra et al, 1997).

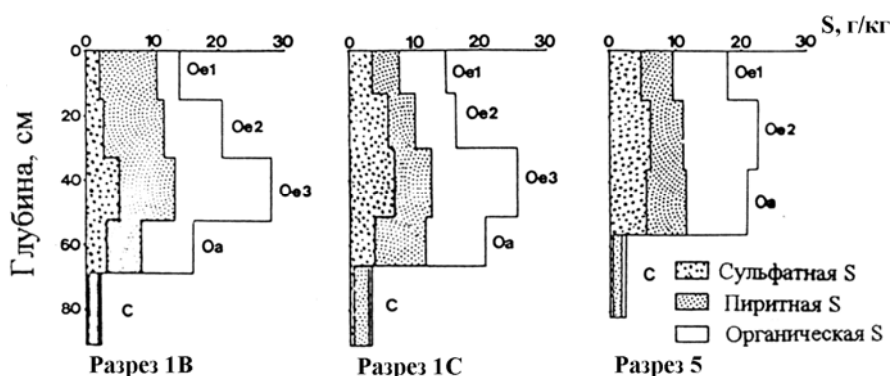


Рис. 22. Формы серы в приморских маршах Чесапикского залива, штат Мериленд, США. Из (Haering et al., 1989).

Но до недавнего времени для анализа форм органической серы применяли только деструктивные химические методы, включающие селективное восстановление разных форм серы до H_2S . Метод XANES-спектроскопии преодолевает трудности, связанные с неопределенностью химического анализа, и позволяет непосредственно определять формы S на основе величины энергии, требуемой для $s \rightarrow p$ переходов электронов. Величина этой энергии отражает не только электронную плотность (состояние окисления S), но и характер связи атомов серы.

Как известно, гуминовые кислоты (ГК) и фульвокислоты (ФК) – это главный компонент органического вещества почв. Состояние серы в стандартных образцах ГК и ФК почв и торфа Международного общества гумусовых веществ (IHSS) анализировали с помощью XANES-спектроскопии. Общее содержание серы в составе ГК равнялось 4.1-7.0 мг/г и 6.2-6.7 мг/г – в составе ФК. Препараты имеют низкую зольность ~1% (Morra et al, 1997). Как показывают спектры, для гуминовых кислот преобладающей степенью окисления серы является +5 и реже +6 (рис. 23). Для спектра фульвокислот характерна валентность S только +5. Следовательно, в гумусовых веществах сера находится в составе сложных сульфатных

эфиров (+6) и сульфоновых кислот (+5). Ранние исследования с помощью деструктивных методов показали, что в почвенных гумусовых кислотах доля сложных сульфатных эфиров варьирует от 25 до 93% от общей серы (Mogga et al, 1997), но эти данные были уточнены с использованием метода XANES-спектроскопии. Подчеркнем, что в отличие от деструктивных методов, которые определяет сульфонаты (со степенью окисления серы +5) по разнице масс, XANES-спектроскопия определяет эту форму прямым методом.

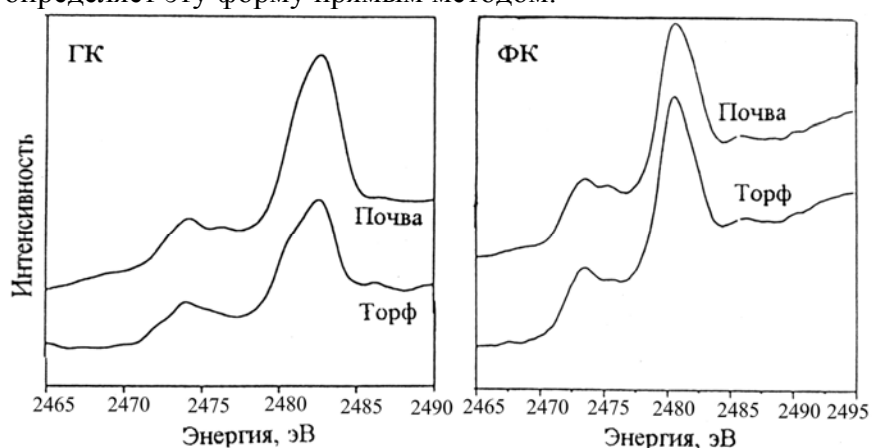


Рис. 23. XANES-спектры серы в составе стандартных гуминовых кислот (ГК) и фульвокислот (ФК), извлеченных из почвы и торфа. Из (Mogga et al., 1997).

Низковалентная сера также присутствует в ГК и ФК (табл. 15). Степень ее окисления варьирует от -0.3 до $+2$. В этот интервал попадают органические сульфиды и дисульфиды, цистин, метионин, тиофены и сульфоксиды (Waldo et al., 1991). Для формального восстановленного состояния серы характерна степень окисления между -1 и $+2$.

В работе (Xia et al., 1998) изучали степень окисления серы в образцах гумусовых кислот, извлеченных из почв и речных осадков. Методом XANES-спектроскопии установлено преобладание четырех главных групп: сера сульфидов и тиолов со степенью окисления (0.2-0.6), сера сульфенидов (1.8), сера сульфонов (5) и сера сульфатов (6). При этом соотношение

двух высокоокисленных форм серы (5) и (6) у разных гумусовых кислот сильно варьирует.

Таблица 15. Значения энергии, полученные путем разложения XANES-спектров стандартных гуминовых и фульвокислот почвы и торфа (IHSS), и степень окисления серы в препаратах (Morra et al, 1997).

Степень окисления серы в препаратах (Монка С. и др., 1997).				
Источник ГК и ФК	Энергия, эВ	Формальная степень окисления S	Энергия, эВ	Степень окисления S
	гуминовые кислоты		фульвокислоты	
Почва	2472.1	0.0	2471.8	-0.3
	2473.6	+0.8	2475.0	+1.7
	2475.9	+2.3	2479.8	+5
	2480.3	+5		
Торф	2481.5	+6		
	2471.1	-0.3	2471.7	-0.3
	2473.5	+0.8	2475.0	+1.7
	2480.1	+5	2479.8	+5
	2481.5	+6		

В то же время доли тиофена (степень окисления 1.0) и сульфона (степень окисления 4.0) низкие. Химические формулы для каждой группы серы даны ранее в табл. 1.

По преобладающей валентности все группы серы можно подразделить на: а) восстановленную серу, включающую сульфиды, тиолы и тиофенилы, б) серу промежуточной степени окисления, включающую сульфониды, сульфонины и сульфонаты и с) окисленную сульфатную серу. Такое упрощенное деление позволяет сопоставлять результаты синхротронного анализа с химическим фракционированием соединений серы.

По содержанию серы разных степеней окисления можно сравнивать образцы различных органических веществ. Такие исследования описаны в работе (Xia et al., 1998). XANES-спектры серы в четырех препаратах гумусовых веществ показаны на рис. 24. Степень окисления серы в составе гумусовых веществ, извлеченных как из водной среды, так и из почв, лежит в диапазоне от +2 до +5. Массовая доля серы в этих степенях окисления колеблется от 26 до 38%.

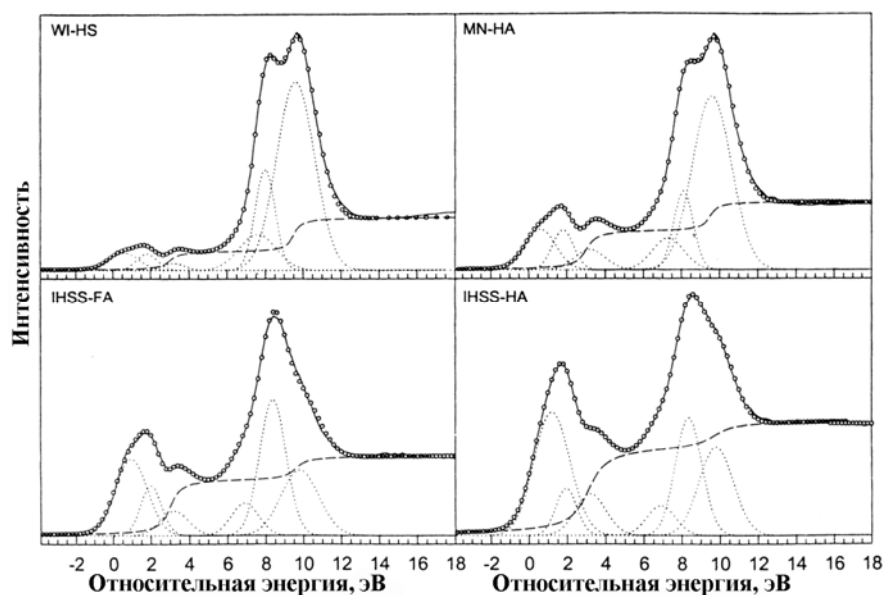


Рис. 24. Расщепление XANES-спектра серы в составе гумусовых веществ: гуминовые кислоты (HA), фульвокислоты (FA), гуминовые вещества (HS). Органические вещества выделены из донных отложений р. Саванна (IHSS-FA, IHSS-HA), из торфяника в штате Миннесота (MN-HA), из минеральной почвы в штате Висконсин (WI-HS). Сплошная линия – экспериментальный спектр, пунктирная линия – фон, точечные линии – гауссовы пики моделей. Из (Xia et al., 1998).

Содержание восстановленной серы в форме тиолов-сульфидов и тиофенов варьирует больше: от 15% в гумусовых веществах, извлеченных из почвы (шт. Висконсин), до 55% в гумусовых кислотах из речных донных отложений. Эти значения обратно пропорциональны содержанию в них сульфатных эфиров. Нужно отметить зависимости состояния окисления серы от природы гуминовых веществ. Гумус, образующийся в речных отложениях и болотах, содержит восстановленной серы больше, чем сформировавшийся в минеральных почвах (рис. 25). Это ожидаемый результат. Но, кроме того, XANES-спектроскопия доказывает наличие органической серы с промежуточными степенями окисления (2; 4 и 5) в гумусовых веществах различных почв.

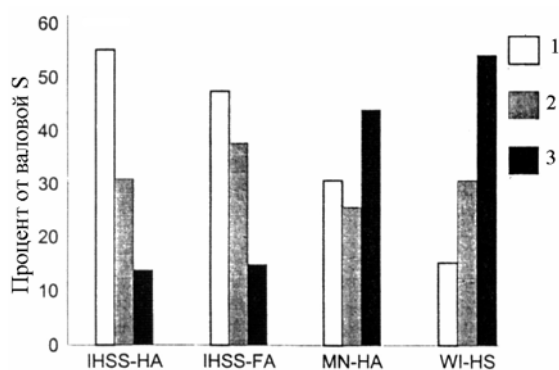


Рис. 25. Относительная доля (%) органической серы в различных степенях окисления в составе гуминовых кислот (HA), фульвокислот (FA) и гумусовых веществ (HS). Органические вещества выделены из донных отложений р. Саванна (IHSS-HA, IHSS-FA), из торфяника в штате Миннесота (MN-HA), из минеральной почвы в штате Висконсин (WI-HS). У восстановленной серы (1) степень окисления от 0.2 до 1.1, у «промежуточной» (2) – от 1.8 до 5, у окисленной (3) – 6. Из (Xia et al., 1998).

Детально исследовали фульвокислоты, выделенные из сточных городских вод (Hundel et al., 2000). Чтобы лучше понять химию S-содержащих лигандов использовали селективное растворение и XANES-спектроскопию. Предварительно фульвокислоты фракционировали на два класса: общие гидрофильные и гидрофобные кислотные фракции. Затем фракции разделяли диализом по молекулярным массам. Обработка йодоводородной кислотой дает содержание восстановленной серы, а разница между валовой и восстановленной определяет количество окисленной серы.

Селективное растворение показало, что в гидрофильной фракции доминирует окисленная форма серы, а в кислой гидрофобной – восстановленная; XANES-спектроскопия это подтверждает (рис. 26). Между относительной долей восстановленной и окисленной серы, определенной двумя методами, нет разницы при 95% уровне достоверности. Соотношение между восстановленной и окисленной формами серы согласуется с распределением функциональных групп,

доминирующих в гидрофильных и гидрофобных веществах. XANES-спектроскопия показывает, что у большей части восстановленной серы степень окисления ≤ 2 , что говорит об органических полисульфидах как важном компоненте в структуре фульвокислот.

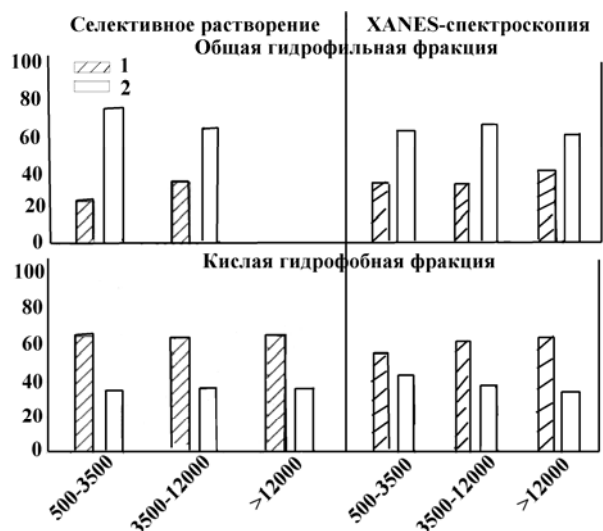


Рис. 26. Сопоставление степени окисления серы в гидрофильных и гидрофобных фракциях фульвокислот, определенное методами селективного растворения и XANES-спектроскопии. 1 – восстановленная S; 2 – окисленная S. Из (Hundel et al., 1998).

Обнаружение органической восстановленной серы очень важно в методическом отношении. Именно ее наличие делает заметным низкую эффективность использования дитионит-цитрат-бикарбоната (ДЦБ) при растворении (гидр)оксидов железа по Мера-Джексону. В результате искажается роль (гидр)оксидов железа как носителей тяжелых металлов.

При обработке почв с определенным содержанием органической восстановленной серы низкая эффективность ДЦБ становится очевидной, когда сравнивают его действие с другими реагентами, обычно извлекающими меньше Fe, чем ДЦБ: кислым оксалатом аммония по Тамму или уксуснокислым дитионитом по Баскомбу. В качестве примера

можно указать на необычно высокое отношение $\text{Fe окс} / \text{Fe дит} > 1$ в отложениях с высоким содержанием органического вещества (рис. 27) (Karathanasis et al., 1995). Резкое возрастание содержания оксалоторастворимого Fe окс отмечается в присутствии в почве восстановленного Fe(II) ,

например, сидерита или магнетита (Водяницкий, 2003).

Вероятно, эффективность реактива Тамма возрастает и за счет другого восстановителя – серы со степень окисления < 2 . Дитионит $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ нельзя рассматривать как источник предельно восстановленной серы, в нем степень окисления атомов серы составляет $+2$ и $+4$. Если органическая сера в почве находится в более восстановленном состоянии (< 2), то эффективность дитионита как восстановителя снижается. Другими словами, в присутствии более сильного восстановителя, чем дитионит, роль последнего уходит на второй план, а возрастает роль кислотности экстрагента. Так как у реактива Тамма $\text{pH} \approx 3.4$, то из почв с высоким содержанием восстановленных элементов он извлекает больше железа, чем ДЦБ с его нейтральной реакцией. Возможно, наличие восстановленной серы увеличивает выход тяжелых металлов в раствор экстрагента с низким pH . Следовательно, методики, разработанные для минеральных почв, не годятся для фракционирования тяжелых металлов в органогенных почвах.

Но, кроме того, стандартная методика не пригодна и для минеральных почв, если они загрязнены техногенной серой. Так, в загрязненных пойменных почвах Ивановской области установлен другой дисбаланс железа, хотя и менее грубый (Трухина, 1988). Оказалось, что в ряде оглеенных горизонтов



Рис. 27. Влияние органического углерода в отложениях на отношение оксалоторастворимого железа Fe(окс) к дитионитрастворимому Fe(дит) . Из (Karathanasis et al., 1995).

аллювиальных почв содержание слабоокристаллизованных соединений железа по Баскомбу (дитионит Na в буферном растворе уксуснокислого натрия) выше, чем их суммарное содержание по Мера–Джексону. Указанные образцы почв отличаются повышенным общим содержанием $\text{SO}_3 = 0.4\text{--}1.4\%$. Из этого следует, что для минеральных почв с высоким содержанием органической восстановленной серы степень извлечения металлов определяется кислотностью дитионитсодержащих реактивов. Необычно высокая эффективность реактивов Тамма и Баскомба на образцах почв, содержащих восстановленную серу, связана с кислой реакцией реактивов с pH 3.4 и 3.8 по сравнению со слабым действием реактива Мера–Джексона с нейтральной реакцией. Это обстоятельство следует иметь в виду при использовании ДЦБ, практикуемого в России для определения тяжелых металлов, ассоциированных с (гидр)оксидами железа.

Конечно, XANES-спектроскопия характеризует органические соединения серы более детально, чем химическое фракционирование. Она позволяет тонко дифференцировать группы в рамках широких категорий восстановленных и окисленных групп серы.

Для органогенных почв разработаны собственные методики химического фракционирования, отличные от методик, предназначенных для минеральных почв. Эти методики дифференцируют формы металлов, ассоциированных с серой, находящейся в разной степени окисления (Xia, 1998).

Ассоциации тяжелых металлов с серой в почвах

В торфе наиболее хорошо изучены формы нахождения металлов-халькофилов: Zn и Cd. Их подвижность увеличивается после введения дренажа и освоения торфяных почв, одновременно с окислением органического вещества и сульфидов в аэробных условиях. Состояние подвижных Zn и Cd в торфах во многом зависят от изменения окислительного состояния серы.

Методом XANES-спектроскопии изучали торфяники, образовавшихся на богатых металлами доломитах, в штате Нью-Йорк, США и провинции Онтарио, Канада (Martinez, et al., 2002). Установлено, что 35-45% серы находятся в наиболее восстановленном состоянии (0.02-0.9) в составе сульфидов (R-S-R) и тиолов (R-S-H). Доля серы в промежуточных степенях окисления (1.2-1.9 и 5) еще значительно: от 50 до 70%; в основном это сульфоксиды (R-SO-R) и сульфонаты (R-SO₃-H). Таким образом, в торфянике сера доминирует в восстановленной и промежуточной формах.

Молярное отношение валового Zn к восстановленной S (со степенью окисления 0.02-0.3) колеблется от 0.02 до 2.82, а отношение Cd к восстановленной S составляет 0.0001-0.008. Это допускает теоретическую возможность связывания всего цинка и кадмия с восстановленной формой серы в составе сульфидов и тиолов (Martinez, et al., 2002).

Рентгенфлуоресцентные картины подтверждают тесное пространственное подобие в распределении Zn и S в разных почвенных агрегатах, что предполагает их химическую ассоциацию. В целом, в почвенном агрегате доминируют Si, Al и Ca, тогда как Zn и S находятся в меньшем количестве, а Fe отсутствует вовсе. Но в агрегате имеются отдельные зоны, где Zn и S преобладают. Следовательно, определенные участки почвенной матрицы обогащены Zn и S, представляя собой геохимическую локализацию в пределах почвенного агрегата. Цинк может быть связан с серой, образуя неорганическую Zn-

S твердую фазу или же, образуя Zn–S органический комплекс (Martinez, et al., 2002).

Окисление восстановленной серы в осушаемых торфах высвобождает значительную долю рассеянных металлов-халькофилов за счет перехода в мобильные сульфаты. Большая часть серы остается в восстановленной форме в органогенных почвах даже через 60 лет после их дренирования.

Цинк и сера одинаково распределены внутри почвенных частиц. Опыты показали высокую растворимость Zn и его доступность растениям, но низкую растворимость и доступность кадмия, несмотря на высокое валовое содержание Cd в почве. Вероятно, кадмий прочно закреплен органической серой или же находится в составе сульфидов. Таким образом, сера играет важную роль в биогеохимическом цикле Zn и Cd в органогенных почвах.

Возможна также ассоциация ртути с серой. Это подтверждается выявлением мелкокристаллических частиц HgS в почвах штата Теннесси (Barnett et al., 1997). Интересно, что положительная корреляция на макроскопическом уровне между валовыми содержаниями ртути и серы отмечается только в наиболее загрязненном слое почвы (13-81 см), тогда как в поверхностном слое (0-8см) такой корреляции нет. Очевидно, при низкой концентрации данных элементов в почве, снижается вероятность образования подобных ассоциаций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

До появления синхротронной техники, т.е. до 1994 г., почти всю информацию о формах тяжелых металлов почвоведы получали из данных химического фракционирования. Длительное использование таких методик, как схема Тессьера, позволило выявить их слабые места: неселективное растворение индивидуальных соединений металлов, а также перераспределение тяжелых металлов среди фаз-носителей и образование новых форм металлов в ходе экстракции. Над устранением, или смягчением, или просто осознанием этих фактов нам надо задуматься.

С использованием синхротронной техники третьего поколения открылись совершенно новые перспективы. За прошедшие 10 лет удалось установить в почвах состав и количество доминирующих фаз-носителей тяжелых металлов и металлоидов, в первую очередь, свинца, цинка, ртути, мышьяка. Обнаружение некоторых форм оказалось неожиданным, оно никак не следовало из результатов химического анализа почв. В то же время некоторые ожидаемые формы тяжелых металлов обнаружены не были.

Пока с помощью новой техники проанализировано небольшое количество сильнозагрязненных почвенных образцов и промышленных отходов. Вероятно, с расширением географии исследований можно ожидать и новых результатов в области минералогии и химии тяжелых металлов и металлоидов. Но уже сейчас полученные данные можно использовать для корректировки схем химического фракционирования тяжелых металлов, что позволит лучше использовать этот простой и доступный метод. В частности, анализ кинетики экстрагирования химических элементов позволит расширить идентификацию фаз-носителей тяжелых металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бабкина Э.И., Сатаева Л.В., Сурнин В.А. Загрязнение почв Российской Федерации пестицидами и тяжелыми металлами за 10 лет // Современные проблемы загрязнения почв. Межд. научн. конф. 24-28 мая 2004. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2004. С. 28-30.

Большаков В.А., Краснова Н.М., Борисочкина Т.И., Сорокин С.Е., Граковский В.Г. Аэрогенное загрязнение почвенного покрова тяжелыми металлами: источники, масштабы, рекультивация. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 1993. 90 с.

Водяницкий Ю.Н. Химия и минералогия почвенного железа. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2003. 238 с.

Водяницкий Ю.Н. Оксиды марганца в почвах. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2005. 95 с.

Водяницкий Ю.Н., Большаков В. А., Сорокин С.Е., Фатеева Н.М. Техногеохимическая аномалия в зоне влияния Череповецкого металлургического комбината // Почвоведение. 1995. № 4. С. 498-507.

Водяницкий Ю.Н., Васильев А.А., Кожеева А.В. Тяжелые металлы в аллювиальных почвах Среднего Предуралья // Докл. РАСХН. 2004. № 5. С. 23-25.

Горбатов В.С. Устойчивость и трансформация тяжелых металлов (Zn, Pb, Cd) в почвах // Почвоведение. 1988. № 1. С. 35-43.

Добровольский В. В. Основы биогеохимии. М.: АCADEMIA, 2003. 397 С.

Ковда В.А. Биогеохимия почвенного покрова. М.: Наука, 1985. 263 с.

Ладонин Д.В. Соединения тяжелых металлов в почвах – проблемы и методы изучения // Почвоведение. 2002. № 6. С. 682-692.

Мотузова Г.В. Соединения микроэлементов в почвах: системная организация, экологическое значение, мониторинг. Эдиториал УРСС. М., 1999. 166 с.

Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. М.: Высшая школа, 2002. 334с.

Памтура Т.В. Поглощение меди и цинка черноземом типичным в условиях модельных экспериментов: Дис. ... канд. биол. наук. Пушино, 1996. 170 с.

Памтура Т.В., Пинский Д.Л., Остроумов В.Г., Гершевич В.Д., Башкин В.Н. Экспериментальное изучение буферности чернозема при загрязнении медью и цинком // Почвоведение. 1993. № 2. С. 104-110.

Переломов Л.В. Факторы иммобилизации тяжелых металлов в серых лесных и аллювиальных почвах Среднерусской возвышенности: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 2001. 20 с.

Перельман А.И. Геохимия ландшафта. М.: Высшая школа, 1975. 341 с.

Пинский Д.Л. Ионообменные процессы в почвах. Пушино, 1997. 164 с.

Трухина Л.Ф. Почвы пойм малых рек и пути повышения их плодородия и производительности (на примере Ивановской области): Автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. М., 1988. 23 с.

Чухров Ф.В., Горшков А.И., Дриц В.А. Гипергенные окислы марганца. М.: Наука, 1989. 208 с.

Ajayi S.O., Vanloon G. W. Studies of redistribution during the analytical fractionation of metals in sediments // Sci. Total Environ. 1989. V. 87/88. P. 171-187.

Barnett M.J., Harris L.A., Tufner R.R., Stevenson R.J., Henson T.J., Melton R.C., Hoffman D.P. Formation of mercuric sulfide in soil // Environ. Sci. Technol. 1997. V. 31. P. 3037-3043.

Bloom N.S., Preus E., Katon J., Hiltner M. Selective extractions to biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils // Anal. Chim. Acta. 2003. V. 479. N 2. P. 233-248.

Boutron C.F., Gorlasch U., Candelone J.P., Bolshov M.A., Delmas R.J. Decrease in anthropogenic lead, cadmium and zinc in Greenland snows since late 1960s // Nature. 1991. V. 353. P. 153-156.

Brown G.E., Foster A.L., Ostergren J.D. Mineral surface and bioavailability of heavy metals: A molecular-scale perspective // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1999. V. 96. P. 3388-3395.

Chiarello R.P., Sturchio N.C., Grace J.d., Geissbuhler P., Sorensen L.B., Cheng L., Xu S. Otavite-calcite solid-solution formation at the calcite-water interface in situ by synchrotron X-ray scattering // Geochim. Cosmochim. Acta. 1997. V. 61. P. 1467-1474.

Cotter-Howells J.D., Cheampness P.E., Charnock J.M., Patrick R.A.D. Identification of pyromorphite in mine-waste contaminated soils by ATEM and EXAFS // Eur. J. Soil Sci. 1994. V. 45. P. 393-402.

Cullen W.R., Reomer K.J. Arsenic speciation in the environment // Chem. Rev. 1989. V. 89. P. 713-764.

Dahn R., Scheidegger A.M., Manceau A., Schlegel M., Baeyens B., Bradbary H., Morales M. Neoformation of Ni phyllosilicate upon Ni uptake on montmorillonite. A kinetic study by powder and polarized EXAFS // Geochim. Cosmochim. Acta. 2002. V. 66. P. 2335-2347.

Davis A., Ruby M.V., Bergstrom P.D. Bioavailability of arsenic and lead in soils from the Butte, Montana, Mining District // Environ. Sci. Technol. 1992. V. 26. P. 461-468.

Dupont L., Guillon E., Bouanda J., Dumonceau J., Aplincourt M. EXAFS and EXANES studies of retention of copper and lead by lignocelluloses biomaterial // Environ. Sci. Technol. 2002. V. 36. P. 5062-5066.

Filgueiras A.D., Lavilla I., Bendicho C. Chemical sequential extraction for metal partitioning environmental soil samples // J. Environ. Monit. 2002. V. 4. P. 823-857.

Ford R.G., Scheinost A.C., Sparks D.L. Frontiers in metal/precipitation mechanisms on soil mineral surfaces // Adv. Agron. 2001. V. 74. P. 41-62.

Fuller C.C., Davis J.A., Waychunas G.A. Surface chemistry of ferrigydrate: Part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation // Geochim. Cosmochim. Acta. 1993. V. 57. P. 2271.

Grafe M., Eick M.J., Grossel P.R. Adsorption of arsenate (V) and arsenite (III) on goethite in the presence and absence of dissolved organic carbon // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2001. V. 65. P. 1680-1687.

Griffin T.M., Rabenhorst M.C., Fanning D.S. Iron and trace metals in some tidal marsh soils of the Chesapeake Bay // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1989. V. 53. P. 1010-1019.

Haering K.C., Rabenhorst M.C., Fanning D.S. Sulfur speciation in Chesapeake Bay tidal marsh soils // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1989. V. 53. P. 500-505.

Han F.X., Banin A., Triplett G.B. Redistribution of heavy metals in arid-zone soils under a wetting-drying cycle soil moisture regime // *Soil Sci.* 2001. V. 166. P. 18-28.

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.

Heinrichs H., Mayer R. Distribution and cycling of major and trace elements in two Central European forest ecosystems // *J. Env. Qual.* 1977. V. 6. P. 402-407.

Hesterberg D., Savers D.E., Zhou W., Plummer G.M., Robarg W.P. X-ray adsorption spectroscopy of lead and zinc speciation in a contaminated groundwater aquifer // *Environ. Sci. Technol.* 1997. V. 31. P. 2840-2846.

Hundall L.S., Carmo A.M., Blean W.L., Thompson M.L. Sulfur in biosolids-derived fulvic acid: characterization by XANES spectroscopy and selective dissolution approaches // *Environ. Sci. Technol.* 2000. V. 34. P. 5184-5188.

Jackson B.P., Miller W.P. Effectiveness of phosphate and hydroxide for desorption of arsenic and selenium species from iron oxides // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2000. V. 64. P. 1616-1622.

Jain A., Loeppert R.H. Effect of competing anions on the adsorption of arsenate and arsenite by ferrugynite // *J. Env. Qual.* 2004. V. 29. P. 1422-1430.

Jun Y.S., Martin S.T. Microscopic observations of reductive manganese dissolution under oxic conditions // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. P. 2363-2370.

Karathanasis A.D., Thompson Y.L. Mineralogy of iron precipitates in a constructed acid mine drainage wetland // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1995. V. 59. P. 1773-1781.

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.

Kim C.S., Bloom N.S., Rytuba J.J., Brown G.E. Mercury speciation by X-ray absorption fine structure spectroscopy and sequential chemical extractions: A comparison of speciation methods // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. P. 5102-5108.

Kneebone P.E., O'Day P.A., Jones N., Hering J.G. Deposition and fate of arsenic in iron- and arsenic-enriched reservoir sediments // *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. P. 381-386.

Kuo S. Concurrent sorption of phosphate and zinc, cadmium or calcium by hydrous ferric oxide // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1986. V. 50. N 6. P. 1412-1419.

Labrenz M., Druschel G.K., Thomsen-Ebert T., Gilbert B., Weich S.A., Kemner K.M., Logan G.A., Summons 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.

La Force M.J., Fendorf S. Solid-phase iron characterization during common selective sequential extraction // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2000. V. 64. P. 1608-1615.

Laperche V., Logan T.L., Gaddam P., Traina S.J. Effect of apatite amendments on plant uptake of lead from contaminated soil // *Environ. Sci. Technol.* 1997. V. 31. P. 2745-2753.

Lower S.K., Maurice P.A., Traina S.J. Simultaneous dissolution of hydroxylapatite and precipitation of hydroxypyromorphite: Direct evidence of homogeneous nucleation // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1998. V. 62. P. 1773-1780.

Ma Q.Y., Traina S.J., Logan T.J., Ryan J.A. In situ lead immobilization by apatite // *Environ. Sci. Technol.* 1993. V. 27. P. 1803-1810.

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.

Manceau A., Lanson B., Schlegel M.L., Hargreaves J.C., Musso M., Eybert-Berard L., Hazemann J.L., Chateigner D., Lambelle G.M. Quantitative Zn speciation in smelter-contaminated soils by EXAFS spectroscopy // *Am. J. Sci.* 2000. V. 300. P. 289-343.

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.

Manceau A., Tamura N., Celestre R.S., Macdowell A.A., Geoffroy N., Sposito G., Padmore H.A. Molecular-scale speciation of Zn and Ni soil ferromanganese nodules from loess soils of the Mississippi Basin // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. P. 75-80.

Manning B.A., Fendorf S.E., Goldberg S. Surface structures and stability of arsenic(III) on goethite: spectroscopic evidence for inner-sphere complexes // *Environ. Sci. Technol.* 1998. V. 32. P. 2383.

Manning B.A., Goldberg S. Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1996. V. 60. P. 121-131.

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.

McBride M.B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils // *Adv. Soil Sci.* 1989. V. 10. P. 1-47.

Morin G., Juillot F., Casiot C., Bruneel O., Persone J.C., Elbaz-poulichet F., Leblanc M., Ildefonse P., Calas G. Bacterial formation of tooeleite and mixed arsenic (III) or arsenic (V) – iron (III) gels in the Carnoules acid mine drainage, France. A XANES, XRD, and SEM study // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. P. 1705-1712.

Morin G., Ostergren J.D., Juillot F., Ildefonse 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.

Morra M.G., Fendorf S.E., Brown P.D. Speciation of sulfur in humic and fulvic acids using X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1997. V. 61/ 683-688.

Ostergren J. D., Brown G.E., Parks G.A., Tingle T.N. Quantitative speciation of lead in selected mine tailing from Leadvill, Co. // *Environ. Sci. Technol.* 1999. V. 33. № 10. P. 1627-1636.

Paktung D., Foster A., Laflamme G. Speciation and characterization of arsenic in Ketza River mine tailings using X-ray adsorption spectroscopy // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. P. 2067-2074.

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.

Roberts D.R., Scheinost A.C., Sparks D.L. Zinc speciation in a smelter-contaminated soil profile using bulk and microscopic techniques // *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. P. 1742-1750.

Robson A.D. Zinc in soil and plants. Klumer: Acad. Publ. Australia, 1993.

Santillan-Medrano J., Jurinak J.J. The chemistry of lead and cadmium in soil: solid phase formation // *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 1975. V. 39. P. 851-858.

Savage K.S., Tingle T.N., O'Day P.A., Waychunas G.A., Bird D.K. Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Mother Lode Gold District, Tuolumne County, California // *Appl. Geochem.* 2000. V. 15. P. 1219-1244.

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.

Scheckel K.G., Scheinost A.C., Ford R.G., Sparks D.L. Stability of layered Ni hydroxide surfase precipitates – A dissolution kinetics study // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2000. V. 64. P. 2727-2735.

Scheinost A.C., Kretzchmar R.S., Pfister S. Combining selective sequential extractions, X-ray absorptoin spectroscopy, and principal component analysis for quantitative zinc speciation in soil // *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. P. 5021-5028.

Schlegel M.L., Manceau A., Charlet L., Chateigner D., Hazemann J.I. Sorption of metal ions on clay minerals. III. Nucleation and epitaxial growth of Zn phyllosilicate on the edges of hectorite // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2001. V. 65. P. 4155-4170.

Schulze D.G., Sutton S.R., Bajt S. Determining manganese oxidation state in soils using X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1995. V. 59. P. 1540-1548.

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.

Shotyk W., Weiss D., Appleby P.G., Cheburkin A.K., Frei R., Gloor M., Kramers J.D., Reese S., Van Der Knapp W.O. History of atmospheric lead deposition since 12,370 ¹⁴C yr BP from a peat bog, Jura mountains, Switzerland // *Science*. 1998. V. 281. P. 1635-1640.

Sutton S.R., Rivers M.L. Hard X-ray synchrotron microprobe techniques and applications / Synchrotron X-ray methods in clay science // *Clay Min. Soc. Am.* 1999. P. 146-163.

Teo B.K. EXAFS: Basic Principles and Data Analysis. Inorganic Chemistry Concepts 9. Berlin: Springer-Verlag, 1986.

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.

Traina S.J., Laperche V. Contaminant bioavailability in soils, sediments, and aquatic environments // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 1999. V. 96. P. 3365-3371.

Van der Lebie D., Schwitzguebel J.P., Glass D.J., Vangronsveld J., Baker A. Assessing phytoremediation's progress in the United States and Europe // *Environ. Sci. Technol.* 2001. V. 35. P. 446A-452A.

Waychunas G.A., Rea B.A., Fuller C.C., Davis J.A. Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1993. V. 57. P. 2251-2269.

Watson E.B. Surface enrichment and trace-element uptake during crystal growth precipitation of Co(II)(aq) on Al₂O₃ // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1996. V. 60. P. 5013-5020.

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.

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.

Xia K., Weesner F., Bleam W.F., Bloom P.R., Skyllberg U.L., Helmke P.A. XANES studies of oxidation states of sulfur in aquatic and soil humic substances // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1998. V. 62. P. 1240.

Zinder B., Furrer G., Stumm W. The coordination chemistry of weathering. 2. Dissolution of Fe(III) oxides // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1986. V. 50. P. 1861-1869.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	Error! Bookmark not defined.
Глава 1. Изучение тяжелых металлов и металлоидов методами синхротронной рентгеновской радиации	Error! Bookmark not defined.
Рентгеновская микрофлуоресценция	Error! Bookmark not defined.
Рентгеновская микродифракция	Error! Bookmark not defined.
Анализ рентгеновских спектров вблизи края полосы поглощения	Error! Bookmark not defined.
Расширенный анализ тонкой структуры спектров поглощения	Error! Bookmark not defined.
Глава 2. Методы последовательного экстрагирования тяжелых металлов	Error! Bookmark not defined.
Система Тессiera	Error! Bookmark not defined.
Европейская система BCR	Error! Bookmark not defined.
Расчет вклада фаз-носителей в закрепление тяжелых металлов	Error! Bookmark not defined.
Глава 3. Химия и минералогия тяжелых металлов и металлоидов	Error! Bookmark not defined.
Главные механизмы закрепления тяжелых металлов в почвах	Error! Bookmark not defined.
Формы тяжелых металлов в почвах	Error! Bookmark not defined.
Глава 4. Формы тяжелых металлов и металлоидов в загрязненных почвах	Error! Bookmark not defined.
Глобальное, региональное и локальное загрязнение почв	Error! Bookmark not defined.
Соединения мышьяка	Error! Bookmark not defined.
Соединения свинца	Error! Bookmark not defined.
Соединения цинка	Error! Bookmark not defined.
Соединения ртути	Error! Bookmark not defined.
Контроль селективности вытяжек	Error! Bookmark not defined.
Глава 5. Формы серы и тяжелых металлов в органогенных почвах	Error! Bookmark not defined.
Степени окисления серы в органическом веществе почв	Error! Bookmark not defined.
Ассоциации тяжелых металлов с серой в почвах	1
Заключение	3
Список литературы	4