

# Тема 3. Формы нахождения элементов в воде, донных отложениях и почве

Признание важности исследования форм нахождения элементов в природных и природно-техногенных объектах – одно из основных изменений парадигмы экологической геохимии на рубеже XX и XXI веков.

Знание форм нахождения необходимо для правильной оценки:

- миграции элемента в природных и природно-техногенных процессах;
- воздействия на живые организмы;

и, в конечном итоге, для прогноза развития экологической ситуации.

# Пример влияния формы нахождения на токсичность металлов

Загрязнение осадков притоков Камского водохранилища (по материалам Е.А.Меньшиковой и др., Пермский ун-т)

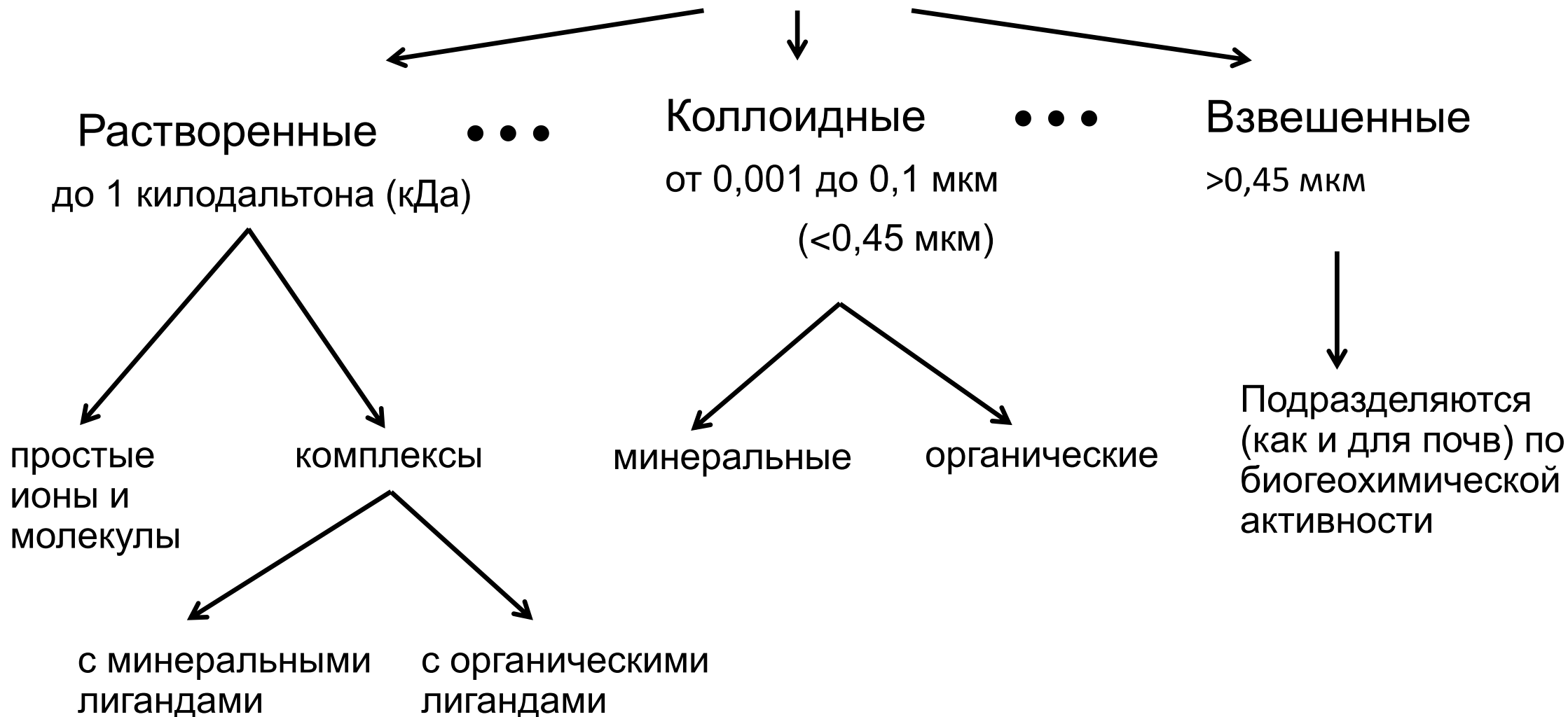
Слив кислого дренажа, содержащего спектр токсичных элементов (Cu, Zn, Co, Ni, As, Sb, Hg) из угольного карьера в р. Кизел (Ю.Урал) сопровождается масштабным отложением гидр(оксид)ов железа. Эти железистые осадки связывают токсичные элементы.

По расчетам геохимических показателей ( $Z_c$ , EF,  $I_{geo}$ , PECQ), основанных на валовых содержаниях элементов в осадках, их состояние характеризуется от «умеренно загрязненного» до «чрезвычайно загрязненного». Однако проведенные биотесты (*Daphnia magna* и *Scenedesmus quadricauda* Breb) показали отсутствию токсичного воздействия.

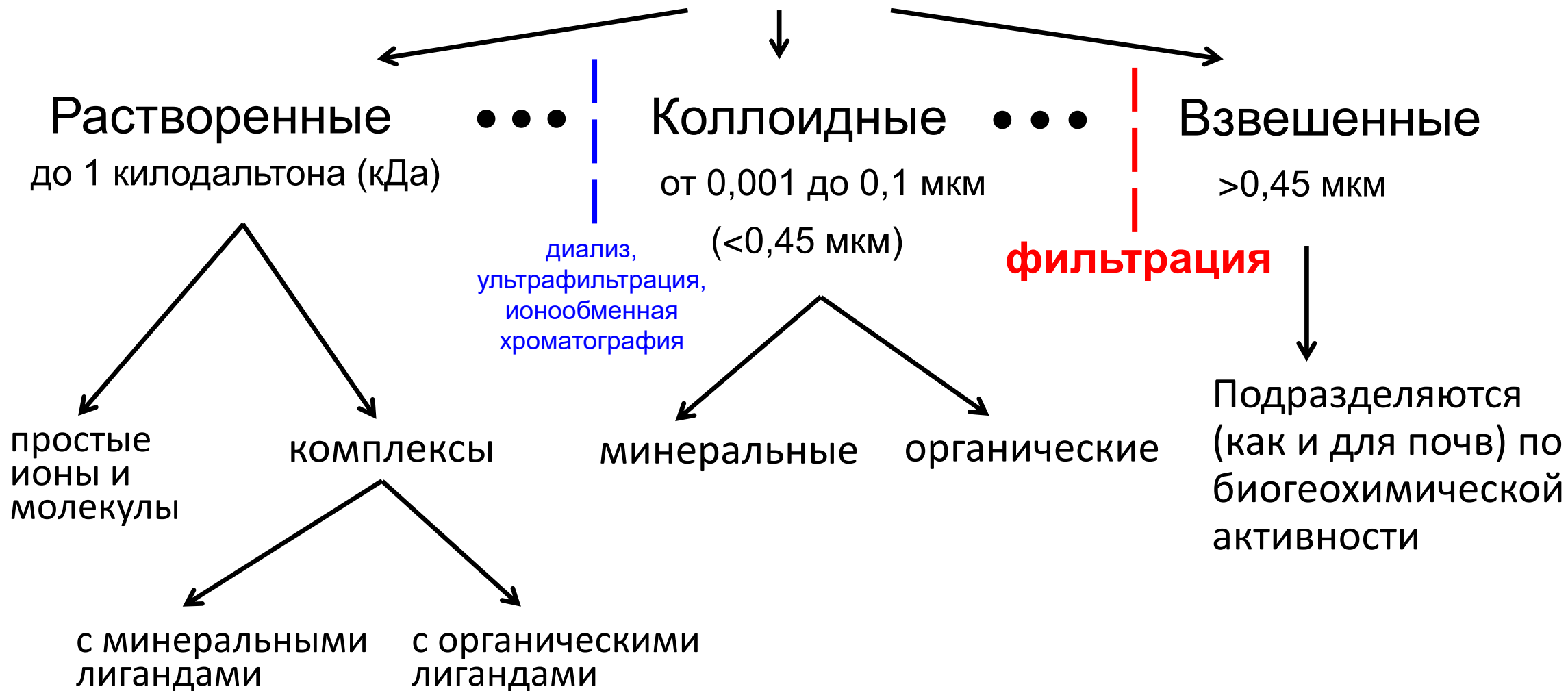
Причина в том, что сорбированные на гидроксидах формы токсичных металлов оказались «биологически недоступными».



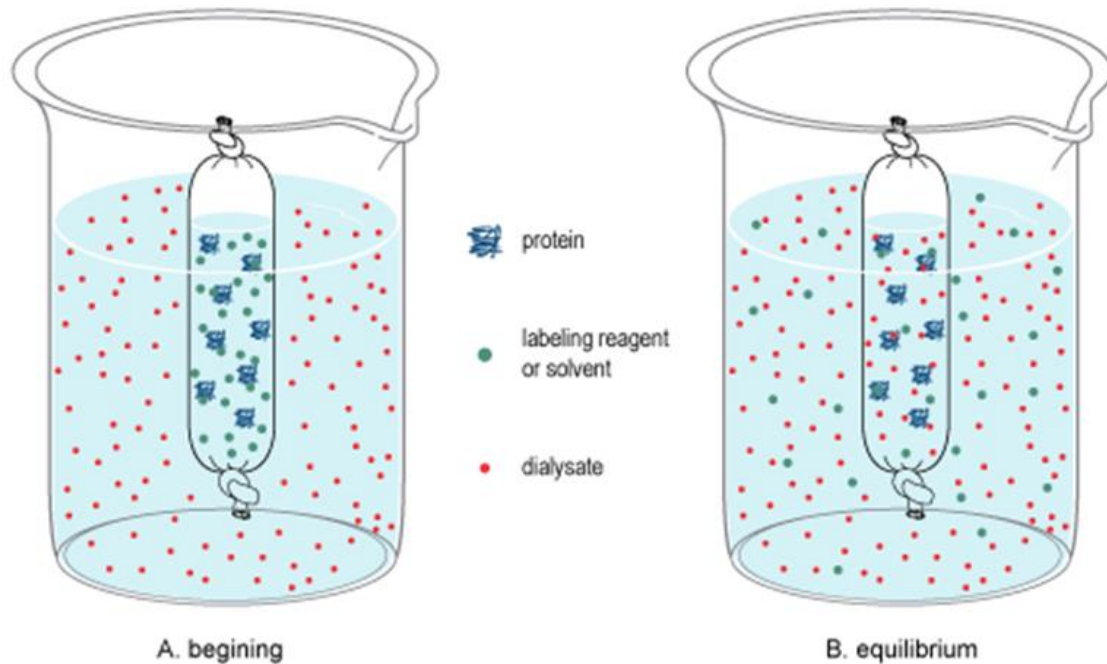
# Формы нахождения элементов в природных водах



# Формы нахождения элементов в природных водах



# Диализ



Диализ - это процесс разделения высокомолекулярных и низкомолекулярных веществ (ионов) между внешним и внутренним растворами за счет разницы в скоростях диффузии через полупроницаемую мембрану.

При диффузии происходит перемещение молекул из области с более высокой концентрацией в область с более низкой концентрацией до достижения равновесия. Из-за размера пор мембраны крупные молекулы в образце не могут проходить через мембрану. Напротив, небольшие молекулы будут свободно диффундировать через мембрану и достигать равновесия по всему объему раствора, тем самым изменяя общую концентрацию этих молекул в образце и диализате.

Диализные мембраны обычно изготавливаются из пленки регенерированной целлюлозы или сложных эфиров целлюлозы. Диализные мембраны характеризуются предельным значением молекулярной массы (MWCO) – наименьшей средней молекулярной массой стандартной молекулы, которая не будет эффективно диффундировать через мембрану во время длительного диализа. Величина MWCO мембраны зависит от технологии изготовления мембраны и не является четко определенной величиной. Наиболее часто используются мембраны с MWCO около 10 кДа.

# Фильтрация через мембранные фильтры



Фильтрация пробы на месте пробоотбора.  
Летняя практика в Битцевском лесу, 326 группа, 2022 г.



Насадки с мембранными фильтрами с разным размером пор (0,45 мкм и др.)

Размер пор 0,45 мкм – исторически сложившаяся в гидрохимии («конвенционная») величина для разграничения взвешенной и растворенной форм нахождения.

Отметим, что в процессе фильтрации проницаемость фильтров обычно снижается из-за забивания пор частицами взвеси.

Определение форм нахождения  
элементов в донных осадках и почвах –  
**метод селективных вытяжек.**



**Метод последовательных селективных вытяжек** заключается в последовательной обработке пробы (почвы, взвеси, донного осадка) экстрагирующими растворами, начиная с наиболее «слабого» и заканчивают наиболее «сильным».

На каждом шаге обработки жидкая фаза отделяется от осадка центрифугированием/фильтрованием и анализируется. Выделенной фракции приписывается связь с определенным компонентом вещества пробы.

Традиционно в составе природного вещества выделяют следующие группы соединений или фракции:

- 1) водорастворимые соединения;
- 2) обменные катионы;
- 3) катионы, специфически сорбированные различными почвенными компонентами (например, карбонатами);
- 4) связанные с оксидами/гидроксидами железа и марганца;
- 5) связанные с органическими соединениями;
- 6) прочно связанные в структуре устойчивых минералов (остаточная фракция).

В этом списке сверху вниз происходит увеличение прочности связи элементов с твердой фазой, что и позволяет проводить последовательные экстракции. При интерпретации данных учитывается, что увеличение прочности связи означает уменьшение подвижности форм нахождения элементов и их биологической доступности.

В конкретной методике схема может быть упрощенной, с определением только части фракций.

## **Недостатки метода:**

- С помощью последовательных вытяжек невозможно добиться 100%-ной селективности фракционирования. В каждую из вытяжек неизбежно переходит часть соединений элементов из других фракций. Задача разработки методик последовательных селективных вытяжек состоит в уменьшении такого перехода.
- Следует отметить, что в традиционном перечне фракций элементов могут отсутствовать соединения техногенного происхождения (например, оксиды, сульфаты, сульфиды). Это существенный дефект при работе с веществом природно-техногенных систем.

# Схема последовательных вытяжек Тессье

(A.Tessier, P.G.C.Campbell, M.Bisson, 1979)

№ шага	Реагенты	Условия вытяжки	Интерпретация	Характеристика
1	1М MgCl <sub>2</sub> , pH = 7 или 1М NaAc, pH = 8,2 (нейтральный солевой раствор)	перемешивание 1 час	⇒ обменная (на глинистых минералах)	Подвижные
2	1М NaAc, pH = 5 (HAc) или аммонийно-ацетатный буфер (ААБ) (NH <sub>4</sub> OH + HAc, pH = 4.8) (слабо-кислый раствор)	перемешивание 5 час	⇒ “специфически сорбированная” (связанная с карбонатами)	
3	0,04М NH <sub>4</sub> OH · HCl (гидроксиламин) 25% NaCl (восстановитель)	96°С, 6 час, периодическое встряхивание	⇒ связанная с Fe-Mn-оксидами	Условно подвижные
4	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , (перекись водорода) pH = 2 (HNO <sub>3</sub> ) (окислитель)	80°С, 5 час, периодическое встряхивание	⇒ связанная с органическим в-вом	
5	HF + HClO <sub>4</sub> (почти полное разложение)	Нагрев, до полного растворения	⇒ остаточная (кристаллическая)	Неподвижные

Понятия «подвижные формы» и «условно подвижные формы»:

- **«подвижные формы»** способны к миграции и доступны корневым системам растений; по этим формам традиционно оценивается экологическое состояние загрязненных почв;
- **«условно подвижные формы»** становятся миграционно-способными после изменения условий (окисления или восстановления) данной среды; такие ситуации актуальны при оценке состояния донных отложений, в которых часто наблюдается окислительно-восстановительная поляризация среды осадков; техногенные воздействия (например, дноуглубительные работы на водоемах) нарушают условия существования осадков.

# Сравнение схем последовательных вытяжек метода Тессье и метода BCR

(BCR – Community Bureau of Reference; метод стандартизован в Евросоюзе.)  
(Bacon J.R., Davidson C.M. Is there a future for sequential chemical extraction? // The Analyst, 2008))

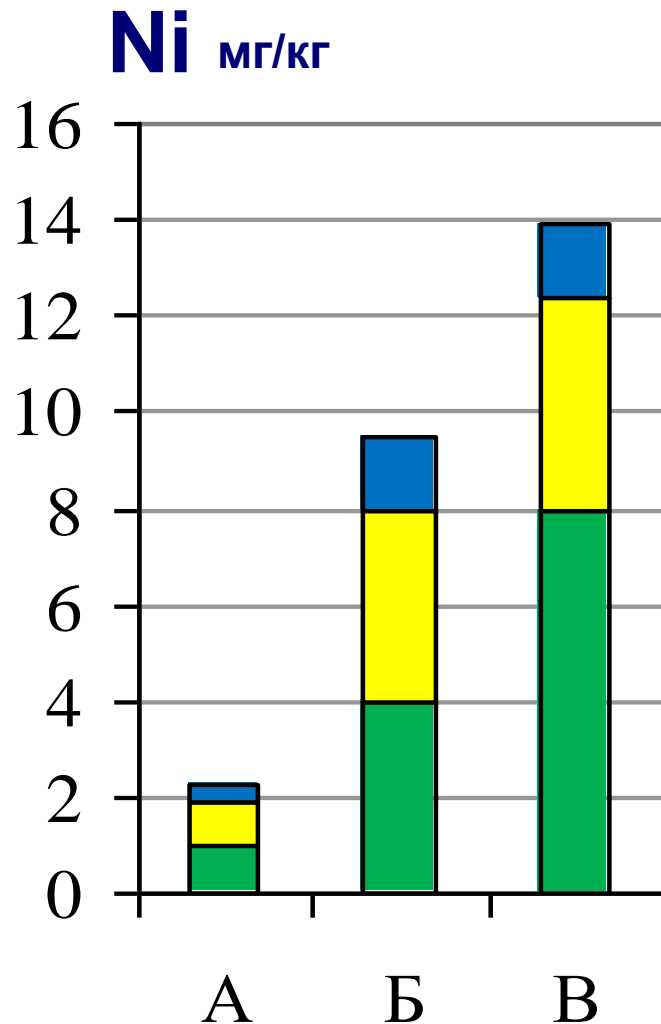
Table 1 The Tessier and (revised) BCR sequential extraction schemes

Tessier (ref. 14)			Revised BCR (ref. 21)			
	Reagent	Fraction label and nominal target phase(s)		Reagent	Fraction label	Nominal target phase(s)
Step 1	1.0 mol l <sup>-1</sup> MgCl <sub>2</sub> at pH 7.0	Exchangeable	Step 1	0.11 mol l <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub> COOH	Exchangeable, water- and acid-soluble	Soluble and exchangeable cations, and carbonates
Step 2	1.0 mol l <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub> COONa adjusted to pH 5 with CH <sub>3</sub> COOH	Bound to carbonates	Step 2	0.5 mol l <sup>-1</sup> NH <sub>2</sub> OH·HCl at pH 1.5	Reducible	Fe–Mn oxyhydroxides
Step 3	0.04 mol l <sup>-1</sup> NH <sub>2</sub> OH·HCl in 25% CH <sub>3</sub> COOH (96 °C)	Bound to Fe–Mn oxides	Step 3	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (85 °C) then 1.0 mol l <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	Oxidisable	Organic matter and sulfides
Step 4	HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (85 °C) then 3.2 mol l <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> in 20% HNO <sub>3</sub>	Bound to organic matter and sulfides	(Step 4) <sup>a</sup>	<i>Aqua regia</i>	Residual	
Step 5	HClO <sub>4</sub> /HF	Residual				

<sup>a</sup> Although not officially a step in the sequential extraction, it is recommended that the residue at the end of Step 3 be digested with *aqua regia* and the sum of the four fractions be compared with the results of a separate *aqua regia* digestion of the sample.

# Абсолютные содержания миграционно-способных форм микроэлементов

(удобны для сравнения элемента в разных субстратах)



## Условные обозначения

- Подвижные формы
- Формы, связанные с гидроксидами Fe и Mn
- Формы, связанные с органическим веществом

А – пески и супеси;

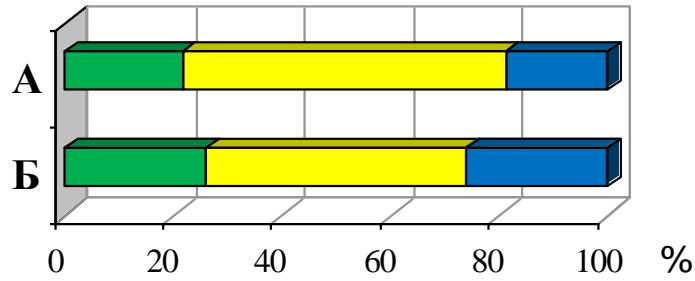
Б – глинистые и суглинистые отложения;

В – глинистые и суглинистые отложения с высоким содержанием органического вещества.

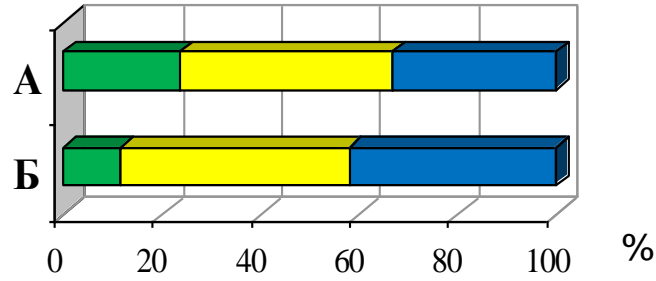
Формы нахождения микроэлементов в осадках Иваньковского водохранилища (р.Волга) [Липатникова и др., 2014]

# Относительные доли миграционно-способных форм нахождения микроэлементов (удобны для сравнения разных элементов)

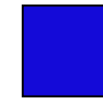
## Кобальт



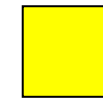
## Цинк



Условные обозначения



Подвижные формы

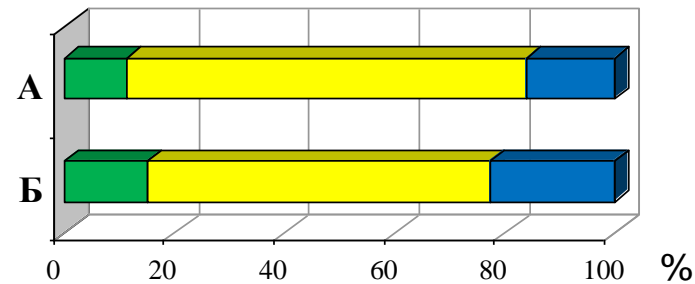


Формы, связанные с гидроксидами Fe и Mn

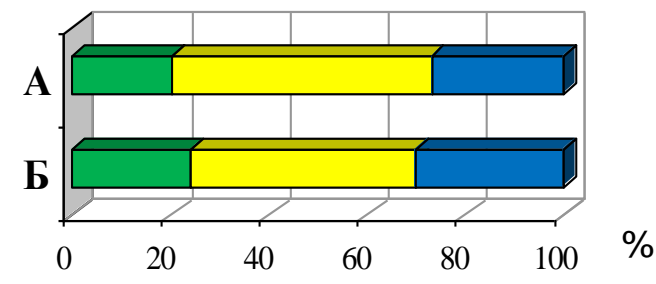


Формы, связанные с органическим веществом

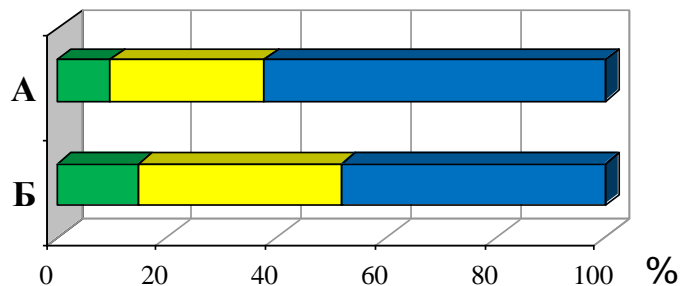
## Железо



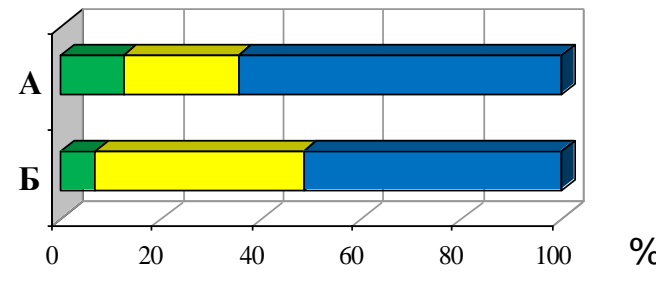
## Свинец



## Барий



## Кадмий



А – пески и супеси;

Б – глинистые и суглинистые отложения.



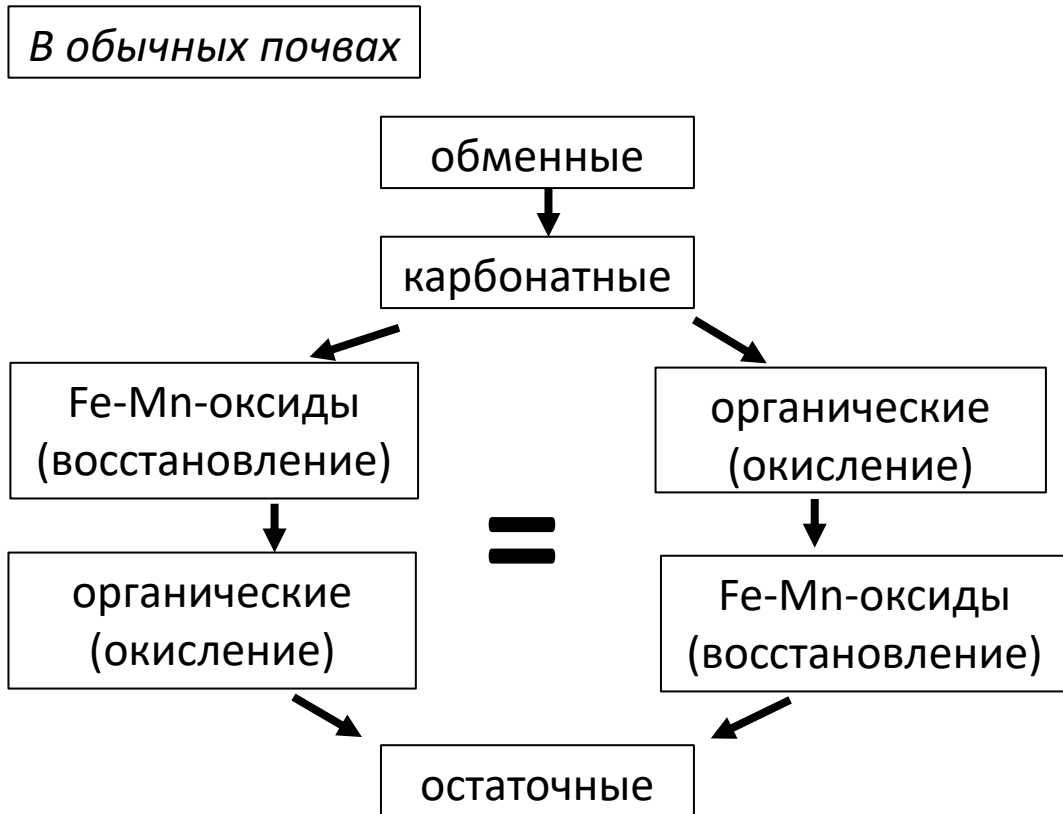
Результаты методов селективных вытяжек чувствительны в специфике анализируемых объектов.

Эта специфика может проявляться по-разному для разных элементов.

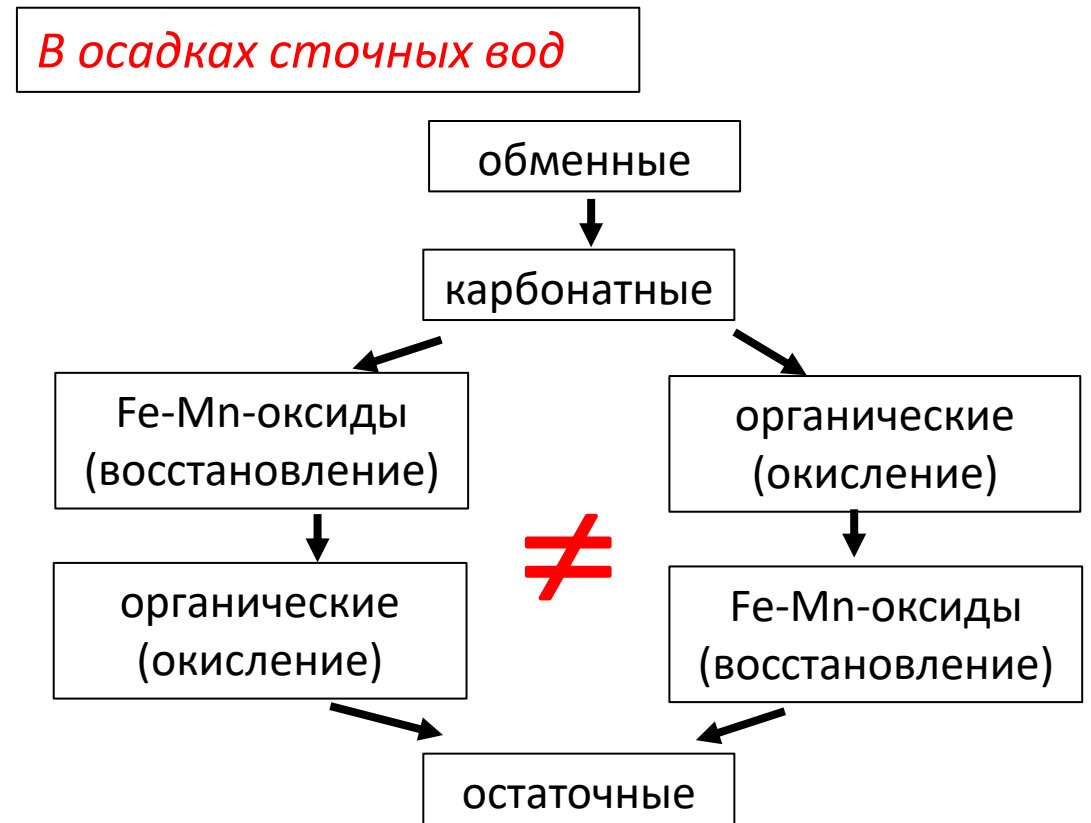
# Схема Тессье применительно к морским осадкам с сероводородным заражением

№ шага	Реагенты	Условия вытяжки	Интерпретация	
1	1M MgCl <sub>2</sub> , pH = 7 или 1M NaAct, pH = 8,2	перемешивание 1 час	⇒ обменная	Под- виж- ные
2	1M NaAct, pH = 5 (HAct) или аммонийно-ацетатный буфер (ААБ) (NH <sub>4</sub> OH + HAct, pH = 4.8)	перемешивание 5 час	⇒ “специфически сорбированная” (связанная с карбонатами)	
3	0,04M NH <sub>4</sub> OH · HCl (гидроксиламин) 25% HAct	96°С, 6 час, периодическое встряхивание	⇒ связанная с Fe-Mn-оксидами	Услов- но под- виж- ные
4	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , (перекись водорода) pH = 2 (HNO <sub>3</sub> )	80°С, 5 час, периодическое встряхивание	⇒ связанная с органическим в-вом <b>и сульфидами</b>	
5	HF + HClO <sub>4</sub>	Нагрев, до полного растворения	⇒ остаточная (кристаллическая)	

# Пример чувствительности метода последовательных вытяжек к составу вещества



В обычных почвах 3-й и 4-й шаги экстракции можно менять местами без большого ущерба для результатов.



В осадках сточных вод, содержащих гуматы Fe(III) такая замена приводит к ошибке, потому что они растворяются и восстановительным, и окислительным реагентами, и положение этой формы в схеме Тессье становится неопределенным.

# Схема Тессье применительно урану в почвах

№ шага	Реагенты	Формальная («базовая») интерпретация	Поведение U
1	1M MgCl <sub>2</sub> , pH = 7 или 1M NaAc, pH = 8,2	⇒ обменная	⇒ извлекается обменная форма
2	1M NaAc, pH = 5 (HAc) или аммонийно-ацетатный буфер (ААБ) (NH <sub>4</sub> OH + HAc, pH = 4.8)	⇒ «специфически сорбированная» (связанная с карбонатами)	⇒ Извлекается форма, связанная с карбонатами
3	0,04M NH <sub>4</sub> OH · HCl (гидроксиламин) 25% HAc	⇒ <del>связанная с Fe-Mn-оксидами</del>	⇒ Все формы, кроме остаточной, переходят в труднорастворимые оксиды и не извлекаются
4	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , (перекись водорода) pH = 2 (HNO <sub>3</sub> )	⇒ <del>связанная с органическим в-вом</del>	⇒ извлекается весь уран, кроме остаточной формы
5	HF + HClO <sub>4</sub>	⇒ остаточная (кристаллическая)	⇒ остаточная (кристаллическая)

## Схема последовательных вытяжек, применённая М.А.Кох для анализа загрязнённых почв вблизи хвостохранилища уранового комбината

Извлекающий реагент, условия экстракции	Основные извлекаемые формы урана	Частичное извлечение урана из соседних фракций
1. Хлористый магний* 1 М, pH=7, 1 час	Уран в состоянии катионного обмена	Уран, специфически адсорбированный на карбонатах
2. 1 М NaAc в 25% HAc, pH=4.7, 4 часа	Уран, специфически адсорбированный на карбонатах	Обменные катионы урана и его кристаллические фазы
3. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.75 М, pH=10.4, 4 часа	Уран, связанный с органическим веществом	Кристаллические фазы урана
4. Полное растворение остатка не проводилось	Кристаллические фазы урана и труднорастворимое органическое вещество	Кристаллические фазы урана частично потеряны

## Достоинства

дает ценную информацию о прочности связи тяжелых металлов с почвенными компонентами

позволяет сравнивать образцы почв путем статистического анализа

оценивает степень загрязнения почв

позволяет оценить степень опасности загрязнения при изменении физико-химических условий почвы

## Недостатки

Образование новых фаз металла

неполное растворение фаз-носителей

неполное удаление растворенного металла за счет его реадсорбции

Невозможность определить металлы в составе собственных фаз

Достоинства и недостатки метода последовательной химической экстракции (по Водяницкому, 2010)

# Влияние техногенеза

Многими авторами, изучавшими разные почвы, отмечается, что антропогенное загрязнение отражается в возрастании, в первую очередь, непрочно связанных форм элементов:

- водорастворимых,
- обменных катионов,
- специфически сорбированных на карбонатах.

Кроме этого, могут появиться формы, нетипичные для не загрязненных почв, например, сульфатные (для Pb).

