

СРАВНЕНИЕ СПОСОБОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ФОРМ ЖЕЛЕЗА ИЗ ДОННЫХ ОСАДКОВ ПРИ ИЗУЧЕНИИ БИОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМАХ

Титова К.В., Кокрятская Н.М.

*Институт экологических проблем Севера УрО РАН, г. Архангельск,
e-mail: ksyu_sev@mail.ru*

Извлечение химическими методами тяжелых металлов (ТМ) из почв и донных отложений (ДО) применяется довольно широко. Цели, которые преследуются при их изучении, зависят от тематики и специфики исследования. Можно выделить наиболее распространенные направления: мониторинг загрязнения твердых матриц данными поллютантами; определение среди форм нахождения тяжелых металлов той части соединений, которая является биодоступной и необходимой, например, для жизнедеятельности растений; изучение поведения их в ходе геохимических процессов, циклов, протекающих в почвах и донных отложениях. Наличие разнообразия целей исследований обуславливает различие в объектах изучения (почвы и ДО различного типа, разных климатических зон, местностей и т.д.) и определяет выбор спектра тех металлов, изучение которых актуально для данного объекта. Существует множество методик выделения ТМ из твердых образцов различными вытяжками. Все они имеют место быть, но большая часть из них представляет собой оригинальные способы, но применимые только для конкретной узкой задачи. Наиболее часто встречаемыми же методами являются так называемая схема Тессьера, оксалатные и дитионитные вытяжки. В представленной работе и будет проведено краткое теоретическое сравнение между формами, извлекаемыми указанными выше экстрактантами, и используемой нами кислотной экстракцией, нашедшей применение в океанологии при изучении морских осадков. Охвачен будет не весь спектр тяжелых металлов, а проведено сопоставление по формам железа. Связано это, во-первых, с распространенностью этого элемента как в целом, так и для той зоны, в которой проводятся нами исследования, отличающейся избыточным увлажнением и заболоченностью местности; во-вторых, активным участием железа в окислительно-восстановительных процессах, обусловленных возможностью передачи электрона. Процессы же эти отражают геохимическое поведение железа в ходе трансформации и перераспределения органических и минеральных соединений углерода, серы, азота и фосфора в донных отложениях.

Обсуждение логичнее начать, по-видимому, с наиболее применяемого и общего способа извлечения – схемы Тессьера. В основе процедуры этого метода лежит последовательная (поэтапная) экстракция твердого образца почвы или донного отложения соответствующими реагентами – экстрактантами. Включает 5 стадий [Водяницкий, 2005]:

1 стадия: 1М хлорид магния $MgCl_2$, pH 7, взбалтывать 1 час.

При данных условиях извлекается «обменный металл». Скорее всего, это железо поровой воды, т.е. водорастворимых соединений железа, а также сульфаты.

2 стадия: 1М CH_3COOH/CH_3COONa , pH 5, взбалтывать 5 ч.

Разбавленная уксусная кислота растворяет карбонатную фазу осадка, не затрагивая глинистых минералов.

3 стадия: 0.04 М NH_2OH в 25%-ной CH_3COOH , pH 2, 96°C, взбалтывать 6 ч.

Аморфные оксиды и гидроксиды железа растворяются в смеси растворов уксусной кислоты и гидроксиламина. Возможно кислотное растворение моносульфида железа, фосфатов под действием уксусной кислоты.

4 стадия: 27%-ная H_2O_2 , 3.2 М CH_3COONH_4 в 20%-ной HNO_3 .

Железо, ассоциированное с органическим веществом (железо-органические комплексы, в т. ч. железо в составе планктонного детрита и бактерий, соосажденное с ним железо) [Мартынова, 2010].

5 стадия: Царская водка (HNO_3+3HCl). [Водяницкий, 2005].

Остаточная часть. Железо, ассоциированное с силикатами [Мартынова, 2010] и с труднорастворимым органическим веществом, высвобождающееся в результате его частичной минерализации.

Если целью исследования являются только минеральные соединения железа, то применяют оксалатную и/или дитионитную (цитрат-дитионит-бикарбонатную) вытяжки.

Вытяжка оксалатная (вытяжка Тамма) представляет собой смесь 0.14 М $H_2C_2O_4$ и 0.20 М $(NH_4)_2C_2O_4$. Возможно растворение реактивом Тамма различных минералов железа – не только аморфных (аморфный сульфид железа FeS) соединений железа, но и различных слабокристаллизованных гидроксидов железа, а также магнетита Fe_3O_4 [Мартынова, 2010].

Для растворения свободных соединений железа широко применяют **дитионитсодержащие** ($Na_2S_2O_4$) реактивы. В России распространение получила методика Мера–Джексона. Обработка реактивом Мера–Джексона – дитионит-цитрат-бикарбонатом – дает величину, которая интерпретируется как количество железа в составе всех свободных минеральных несиликатных соединений [Водяницкий, 2010].

Таким образом, применение последовательных экстракций по схеме Тессьера позволяет извлечь железо, входящее в состав всех минеральных и большей части органических соединений, выделится столько форм железа, сколько используется этапов экстракции. Но этот способ не лишен и ряда недостатков: возможно перераспределение металла между соединениями внутри осадка в результате повторной адсорбции, что влечет за собой неполное извлечение железа определенной формы; растворение соединений железа нецелевой фракции [Водяницкий, 2005], а также относительная длительность анализа. Оксалатная и дитионитная вытяжки не являются столь уж селективными – оксалат способен вытягивать железо из его комплексов с органическими лигандами вследствие собственной комплексообразующей способности [Мартынова, 2010], а дитионит – извлекать железо из железо-алюмосиликатов в результате их частичного растворения [Водяницкий, 2010]. К тому же, во всех перечисленных способах извлечения железо меняет степень окисления (под действием гидроксиламина и дитионита восстанавливается, при использовании остальных экстрактантов возможно его окисление). Следует, однако, отметить, что все дитионитсодержащие реактивы включают органические лиганды, призванные сохранять Fe^{2+} в растворе, исключая реакцию гидролиза и осаждение в форме гидроксида [Водяницкий, 2010], поэтому при определении общего железа минеральных соединений почв и донных осадков эта вытяжка может быть применима.

В соответствии же с целями проводимых нами исследований применяется экстракция донных отложений 3.5 N серной кислотой без нагревания в течение 2 ч., принятая в океанологии [Соколов, 1980]. Геохимические изменения проявляются в процессах трансформации форм нахождения железа, перераспределения элемента в осадках, разнонаправленного обмена химическим элементом между осадками и наддонной водой через границу раздела вода-дно.

В таких процессах, имеющих физико-химическую и микробиологическую природу, принимает участие не все железо, находящееся в осадке, а только его растворимая часть, присутствующая в составе иловых вод, или реакционноспособная (легкоподвижная) часть твердой фазы, способная в определенных физико-химических условиях либо к полному растворению, либо к переходу в более растворимые формы, допускающие более высокое содержание элемента в иловых водах.

При такой обработке в раствор переходит железо растворимых в разбавленной кислоте карбонатов, фосфатов, гидроксидов и сульфидов (пирит определяется расчетным путем). Использование экстракции серной кислотой указанной концентрации позволяет не только почти селективно извлекать перечисленные соединения железа без разрушения донного осадка, но и осуществить разделение реакционноспособных форм различной степени окисления. Это требует специальных условий сбора и обработки проб, исключаящих

окисление кислородом воздуха или восстановление выделяющимися продуктами реакции, которые были подобраны [Волков, 1980].

Таким образом, сравнивая различные применяемые в настоящее время методы извлечения форм железа из донных отложений, можно сделать вывод, что используемая нами методика экстракции 3.5 N серной кислотой сопоставима по формам извлекаемого железа при использовании части схемы Тессьера (1-3 стадии), оксалатной и дитионит-цитрат-бикарбонатной. Преимущество ее заключается в достаточной селективности при извлечении минеральных соединений железа поровой воды и донных осадков и возможностью разделения реакционноспособных форм различной степени окисления.

Определение концентраций минерального реакционноспособного железа и его форм важно в контексте изучаемого нами процесса сульфатредукции, результатом которого является образование сероводорода. Железо связывает данное токсичное вещество в малорастворимые соединения, в результате чего H_2S не будет уже оказывать вредного воздействия на водные организмы. Таким образом, в некоем роде проводится установление «запасов» железа, способного вступать в подобное взаимодействие, то есть резервные способности изучаемых водных экосистем.

Литература

Водяницкий Ю. Н. Соединения железа и их роль в охране почв.– М.: ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева Россельхозакадемии, 2010. – 154 с.

Водяницкий Ю.Н. Изучение тяжелых металлов в почвах.– М.: ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева Россельхозакадемии, 2005. – 111 с.

Волков И.И., Соколов В.С., Фомина Л.С. Реакционноспособные формы элементов в осадках трансокеанского профиля // Геохимия диагенеза осадков Тихого океана. М.: Наука, 1980. С. 6-21.

Мартынова М.В. Формы нахождения соединений железа в пресноводных отложениях (аналитический обзор) // Водные ресурсы. Качество и охрана вод, экологические аспекты, 2010. Т. 37. №4. С.452-460.

Соколов В.С. Определение реакционноспособных форм железа и марганца в морских осадках // Химический анализ морских осадков. Под ред. Э.А. Остроумова. – М.: Наука, 1980. С. 28-41.