

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПОГЛОЩЕНИЯ XANES И ЭКСТРАКЦИОННОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ПРИ ОЦЕНКЕ ТРАНСФОРМАЦИИ СОЕДИНЕНИЙ Cu (II) В ПОЧВЕ

Т.М. Минкина¹, д.б.н., А.В. Солдатов², д.ф.-м.н., Г.В. Мотузова³, д.б.н.,

Д.Г. Невидомская⁴, к.б.н., Ю.С. Подковырина²,

¹факультет биологических наук Южный федеральный университет, ²факультет физики Южный федеральный университет, ³МГУ, ⁴Институт аридных зон Южного научного центра РАН

Показана перспективность совместного использования традиционных методов фракционирования и новейших инструментальных физических методов для анализа тяжелых металлов в почве. Установлены виды связи ионов меди с почвенными компонентами загрязненного металлом чернозема.

Ключевые слова: метод спектроскопии XANES, метод экстракционного фракционирования, соединения металла, чернозем обыкновенный.

Накоплен более чем полувековой мировой опыт определения состава соединений металлов с применением экстракционных методов. Эти методы основаны на использовании экстрагентов различного спектра действия, переводящих в раствор соединения металлов, предположительно удерживаемые различными компонентами почв. Экстрагент для каждой фракции соединений тяжелых металлов подбирают на основе представлений о механизмах удерживания этих соединений почвенными компонентами [2]. Однако, в силу многофазности и полидисперсности почв, которые создают энергетическую и стерическую гетерогенность центров удерживания металлов почвенными частицами, действие экстрагентов не является селективным, и определяемые с их помощью соединения металлов лишь гипотетически могут быть названы удерживаемыми какими-либо почвенными компонентами, за счет того или иного вида связи с ними.

В последние десятилетия прошлого века достигнут значительный прогресс в изучении процессов поглощения элементов в почвах с применением современных спектроскопических методов исследования – EXAFS, XANES, XAS, XPS, SFM и др. Эти методы позволяют получить информацию о рассеянии элементов, идентифицировать минералы-носители в почве, определить механизмы сорбции катионов на молекулярном уровне, и на их основе иметь точные представления о локальной атомной структуре [3]. При этом обеспечиваются элементная избирательность и чувствительность к локальной структуре большого спектра элементов, низкие пределы обнаружения, высокое пространственное разрешение и простая

пробоподготовка, что особенно актуально при анализе состава соединений металлов в почвах.

Цель работы – оценить гетерогенность медьсодержащих соединений в загрязненных почвах на микроуровне и идентифицировать формы их соединений в черноземе обыкновенном с применением методов физической спектроскопии XANES и химического экстракционного фракционирования.

Методика. Объекты исследования: образцы чернозема обыкновенного Ростовской области, искусственно загрязненные в модельном опыте высокими дозами Cu(NO₃)₂ (2000 мг/кг) и CuO (2000 и 10000 мг/кг), внесенными раздельно. Инкубацию почвы с соединениями Cu проводили в течение года в лабораторных условиях. Проведено экстракционное фракционирование соединений меди в незагрязненных и загрязненных образцах чернозема, согласно авторской методике [1].

В работе использовали метод ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (международный термин – XANES, X-ray absorption near edge structure). XANES-спектры исследуемых проб получены на спектрометре Rigaku R-XAS Lopper. При измерении спектров рентгеновского поглощения использовали Ge (440) монохроматор. XANES-спектры К-края меди были сняты в энергетическом диапазоне от 8930 до 9250 эВ [4]. Теоретическое моделирование спектров К-края образцов, содержащих медь в форме CuO и Cu(NO₃)₂, было проведено методом конечных разностей и методом полного многократного рассеяния, которые реализуются в программных комплексах FDMNES 2010 и FEFF9.

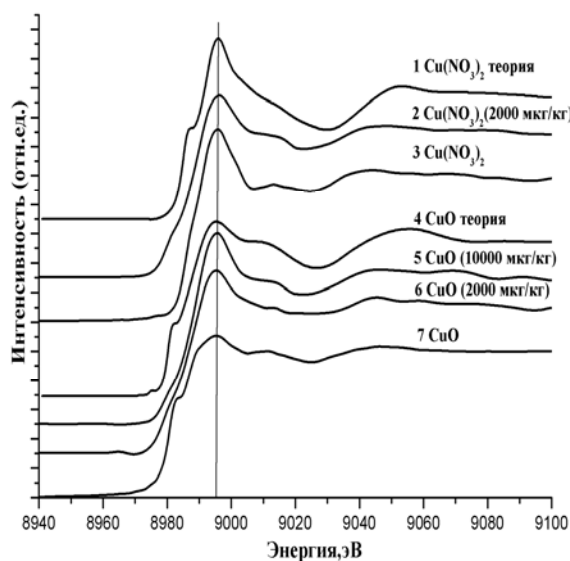
Результаты и их обсуждение. Экстракционное фракционирование соединений меди в исследуемых почвенных вариантах показало соотношение количеств металлов, предположительно удерживаемых различными почвенными компонентами с разной прочностью. В незагрязненном черноземе отмечено доминирование меди (до 83% от общего содержания металла), прочно закрепленной в решетках силикатных минералов (табл.).

Фракционно-групповой состав соединений Cu в загрязненном черноземе обыкновенном

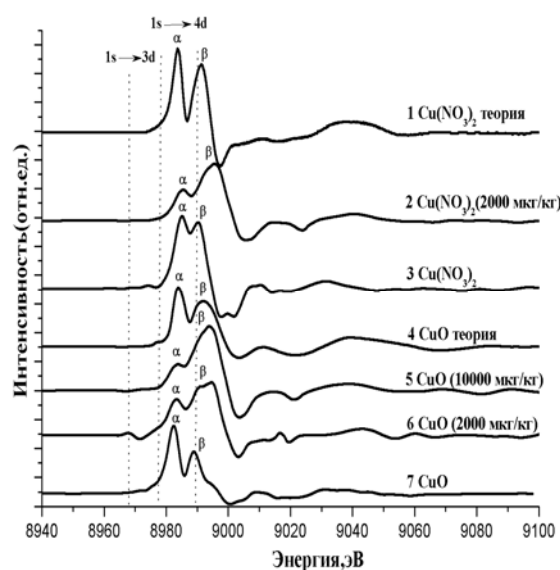
Доза внесения металла, мг/кг	Непрочно связанные соединения				Прочно связанные соединения			Сумма фрак- ций
	Обменные ААБ/ MgCl ₂	Комплексные	Специфически сорбированные на карбона- тах	на (гидр)оксидах Fe и Mn	органиче- ским веще- ством	(гидр)оксида- ми Fe	силикатами	
мг/кг								
Без вне- сения	0,3±0,1/ 0,3±0,1	0,2±0,06	1,7±0,4	0,2±0,05	4,2±1,0	0,9±0,1	36,9±5,2	44,4±5,9
2000 CuNO ₃	140,8±10,2/ 52,0±5,7	171,0±14,6	52,7±4,1	236,4±13,4	711,3±17,6	324,6±31,8	514,1±24,7	2067,6±48,3
2000 CuO	38,8±4,6/ 28,1±2,5	141,0±10,6	41,6±9,4	168,5±9,2	776,8±33,2	251,50±18,2	679,4±18,8	2086,9±41,9
10000 CuO	359,3±16,4/ 67,4±5,1	500,8±21,9	78,0±16,6	929,3±15,7	918,6±59,7	5173,3±31,8	2467,9±55,3	10135,2±121,7
% от суммы фракций								НС/ПС
Без вне- сения	1	0	4	0	9	2	83	5/95
2000 CuNO ₃	3	8	3	11	34	16	25	25/79
2000 CuO	1	7	2	8	37	12	33	18/82
10000 CuO	1	5	1	9	9	51	24	16/84

Примечание. НС/ПС – отношение непрочно связанных соединений металла к прочно связанным.

В загрязненной почве резко изменилось соотношение соединений металла, непрочно и прочно связанных почвой: от 5/95 в исходной незагрязненной почве до 25/79 при загрязнении нитратом меди. Прочно связанные соединения обеспечивают аккумуляцию тяжелых металлов почвами. Непрочно удерживаемые соединения обуславливают способность металлов к миграции. От последних зависит водная и биогенная миграция металлов в почвах. Поэтому эти соединения называют подвижными. Из данных таблицы видно, что в 3 раза снижалось участие силикатов в удерживании металла, которое сопровождалось повышением роли гидроксидов железа как в прочном, так и в непрочно удерживании меди (их доля составила 12-51 и 8-11% соответственно). Повысилась активность органических веществ, особенно в прочной фиксации металла (их вклад в общий запас металла в загрязненной почве достиг 57% от общего содержания его в почве).



а



б

Рис. Экспериментальные и теоретические спектры (а) и спектры первой производной (б) рентгеновского поглощения XANES для исходных медьсодержащих соединений и загрязненных ими почвенных образцов

Рассчитаны также спектры первой производной рентгеновского поглощения (рис. б). Первая производная функции, т.е. отношение изменения функции к изменению ее аргумента, позволяет оценить интенсивность прошедшего излучения, что делает более заметными различия в спектрах.

Пространственно-структурный анализ почвенных спектров проведен на основе диагностики интенсивности областей спектров в предкраевой, краевой и близкой к краю области спектра. В предкраевой области (~8975-8980 эВ) К-края меди наблюдается слабый максимум, который, вероятно, связан с квадрупольным $1s \rightarrow 3d$ переходом электрона, характеризующим связывание Cu в октаэдрических и тетраэдрических позициях. Ступенчатая структура, представленная α и β пиками в краевой области экспериментальных и теоретических спектров первой производной, указывает на эффект Яна-Теллера, отражающий тетрагональные искажения центров связывания Cu в октаэдрах [5, 6, 7].

Форма, размер и особенности краевой и вблизи краевой областей экспериментальных XANES-спектров почвенных образцов, загрязненных CuO и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, имеют четкие различия, что, в первую очередь, зависит от локальной атомной структуры, окружающей центральный атом Cu. Эти различия позволяют предположить зависимость локальных атомных структур, образованных медью в исследуемых почвах, от состава экзогенных соединений металла.

Спектры почвенных образцов, загрязненных CuO, обнаруживают большое сходство с экспериментальными спектрами исходного медьсодержащего соединения CuO. Напротив, спектры почв, обработанных $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, существенно отлича-

ются от спектров исходного медьсодержащего соединения, что говорит о трансформации окружения вокруг внесенного в почву иона меди. Это обусловлено значительно большей растворимостью нитрата меди по сравнению с оксидом ($pK \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 = 0,40$, $pK \text{ CuO} = -7,66$), что обеспечило более быстрое и полное освобождение ионов меди из состава нитрата за годичный период инкубации почв и формирование ее различных соединений, в том числе, металлоорганических комплексов с участием разных функциональных групп.

Закключение Методом рентгеновской спектроскопии поглощения XANES и комбинированного способа фракционирования установлено влияние дозы и формы внесения меди на состав соединений металла в загрязненном черноземе обыкновенном. Выявлено, что состояние меди, внесенной в чернозем в форме CuO, после годовой инкубации не изменилось. При внесении в почву $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ медь поглощается, ионы меди входят в октаэдрические и тетраэдрические позиции минералов, связываются с гумусовыми веществами за счет ковалентной связи и, образования координационных гуматных комплексов меди. В почве, загрязненной нитратом и оксидом меди, доля непрочно связанных соединений металла составила, соответственно, 25 и 18%. Результаты, полученные на основе анализа XANES спектров Cu, согласуются с данными экстракционного фракционирования соединений металла.

В дальнейшем при исследовании спектров отдельных почвенных компонентов и результатов химического экстракционного фракционирования металлов можно будет оценивать вклад определенных фаз-носителей и непосредственно конкретизировать соединения, являющиеся главными металлосо-

держащими поллютантами, участвующими в загрязнении почв. Полученные таким образом данные впоследствии могут использоваться для прогноза эколого-геохимической обстановки и разработки практических приемов ремедиации загрязненных почв.

Литература

1. Minkina T.M., Motusova G.V., Nazarenko O.G., Mandzhieva S.S. Heavy Metal Compounds in Soil: Transformation upon Soil Pollution and Ecological Significance. N.Y.: Nova Science Publishers, Inc., 2010. 189 p.
2. Lombi E., Susini J. Synchrotron-based techniques for plant and soil science: opportunities, challenges and future perspectives // Plant Soil. 2009. Vol. 320. P. 1–35.
3. Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Назаренко О.Г. и др. Комбинированный прием фракционирования соединений металлов в почвах // Почвоведение. 2008. №11. С. 1324–1333.

4. Bianconi A. XANES spectroscopy. In X-ray absorption: principles, applications and techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES, Edited by Prins R. and Koningsberger D.C. New York, John Wiley & Sons, 1988. 573 p.
5. Lee Y.J., Elzinga E.J., Reeder R.J. Cu(II) adsorption at the calcite–water interface in the presence of natural organic matter: kinetic studies and molecular-scale characterization // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2005. Vol. 69. No. 1. P. 49–61.
6. Palladino L., Della Longa S., Reale A., Belli M., Scafati A., Onori G., and Santucci A. X-ray absorption near edge structure (XANES) of Cu(II)-ATP and related compounds in solution: Quantitative determination of the distortion of the Cu site // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. P. 2720–2726.
7. Xia K., Bleam W., Helmke P.A. Studies of the nature of Cu²⁺ and Pb²⁺ binding sites in soil humic substances using X-ray absorption spectroscopy // Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997. Vol. 61. No. 11. P. 2211–2221.

XANES X-RAY ABSORPTION SPECTROSCOPY AND EXTRACTIVE FRACTIONATION IN THE ASSESSMENT OF CU (II) TRANSFORMATION IN THE SOIL

T.M. Minkina¹, A.V. Soldatov², G.V. Motuzova³, D.G. Nevidomskaya⁴, Yu.S. Podkovyrina²

¹*Faculty of Biological Sciences, Southern Federal University, ul. Stachkii 194/1, Rostov-on-Don, 344090 Russia,
E-mail: minkina@sfedu.ru E-mail: minkina@sredu.ru*

²*Faculty of Physics, Southern Federal University, ul. Sorge 5, Rostov-on-Don, 344090 Russia*

³*Faculty of Soil Science, Moscow State University, Vorobievsky Gory, Moscow, 119991 Russia*

⁴*Institute of Arid Zones, Southern Scientific Center, Russian Academy of Sciences, ul. Chehova 41, Rostov-on-Don, 344006 Russia*

It was shown that the combined use of conventional fractionation methods and the latest physical techniques is promising for the analysis of heavy metals in the soil. Correlations between copper ions and soil components in contaminated chernozem were revealed.

Keywords: XANES spectroscopy, extractive fractionation, copper compounds, ordinary chernozem.