

Статические и динамические методы фракционирования форм элементов в почвах, илах и донных отложениях

П.С.Федотов, Б.Я.Спиваков

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского

Российской академии наук

119991 Москва, ул. Косыгина, 19, факс (495) 938–2054

Рассмотрены методы и подходы, используемые при фракционировании различных по физико-химической подвижности и биологической доступности форм элементов, находящихся в почвах, илах и донных отложениях. Проведен сравнительный анализ схем последовательного экстрагирования форм тяжелых металлов, мышьяка, селена и фосфора. Особое внимание уделено фракционированию в проточном режиме и кинетическим аспектам избирательного выщелачивания.

Библиография — 115 ссылок.

Оглавление

I. Введение	690
II. Последовательное экстрагирование в статическом режиме	692
III. Методы динамического фракционирования форм элементов	696
IV. Кинетические аспекты процессов избирательного выщелачивания	699
V. Заключение	701

I. Введение

Физико-химическая подвижность, биологическая доступность и токсичность элементов в природных объектах в значительной степени зависят от форм их существования и типа связи с матрицей объекта. Данных об общем содержании элементов в почвах, илах или донных отложениях недостаточно, чтобы судить об их возможной миграции при изменении условий окружающей среды и о вероятности попадания высвободившихся элементов в растения и другие живые организмы. Для выделения элементов в различных формах используют последовательное экстрагирование, в ходе которого исследуемый образец подвергается последовательному воздействию селективных выщелачивающих реагентов. Водные растворы реагентов должны в той или иной степени имитировать природные условия, при которых могут высвобождаться элементы, связанные с матрицей почвы, ила или донного отложения. Например, изменение

ионного состава раствора, влияющее на процессы сорбции – десорбции, либо снижение pH среды могут привести к высвобождению элементов, связанных с матрицей слабыми электростатическими взаимодействиями или соосажденных с карбонатами («обменная» и «растворимая в кислой среде» формы). При уменьшении окислительно-восстановительного потенциала растворяются оксиды, нестабильные в восстановительной среде («восстанавливаемая» форма). В окислительной среде может разрушиться органическое вещество почвы, что приведет к растворению комплексных соединений металлов с органическими лигандами («окисляемая» форма). И наконец, разложение минеральной матрицы сопровождается растворением элементов, входящих в ее структуру, за счет изоморфного замещения («остаточная» форма). При проведении последовательного экстрагирования можно получить информацию о происхождении, физико-химической подвижности и биологической доступности элементов, а также их возможной миграции при изменении химических свойств почвы.

Согласно рекомендациям Международного союза по теоретической и прикладной химии (ИЮПАК), последовательное экстрагирование форм элементов из почв, илов и донных отложений относится к методам фракционирования элементов.¹ Главный принцип такого фракционирования заключается в том, что каждый последующий выщелачивающий реагент должен быть либо сильнее предыдущего по химическому воздействию, либо иметь другую природу.² Таким образом могут быть выделены по крайней мере 8 различных фракций тяжелых металлов (табл. 1). Для фракционирования элементов (таких как мышьяк, фосфор, селен), существующих в анионных формах, применяют особые

П.С.Федотов. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ГЕОХИ РАН. Телефон: (495) 137–8608, e-mail: fedotov_ps@mail.ru

Б.Я.Спиваков. Член-корреспондент РАН, заведующий лабораторией концентрирования того же института. Телефон: (495) 137–8263, e-mail: spivakov@geokhi.ru
Область научных интересов авторов: аналитическая химия, мониторинг окружающей среды, хроматография, методы разделения веществ.

Дата поступления 18 марта 2008 г.

Таблица 1. Выделяемые фракции и соответствующие выщелачивающие реагенты, используемые для извлечения форм тяжелых металлов.²⁻⁴

Фракция	Экстрагируемые компоненты (возможные формы связывания)	Физико-химическая подвижность	Биологическая доступность	Выщелачивающие реагенты
Водорастворимая	Свободные ионы	Подвижная	Легкодоступная	Дистиллированная вода
Обменная (А)	Обменные ионы (металлы, удерживаемые слабыми электростатическими взаимодействиями)	»	»	Ca(NO ₃) ₂ , Mg(NO ₃) ₂ , CaCl ₂ , MgCl ₂ , CH ₃ CO ₂ NH ₄
Кислоторастворимая (В)	Карбонаты (для некарбонатных почв — другие специфически сорбированные формы металлов)	Легко мобилизуемая	»	CH ₃ CO ₂ H, CH ₃ CO ₂ Na (pH ≤ 6)
Легко восстанавливаемая (С)	Оксиды марганца	Умеренно мобилизуемая	Среднедоступная	NH ₂ OH · HCl
Легко окисляемая (D)	Соли гуминовых и фульвокислот и другие «органические» комплексы	То же	»	K ₄ P ₂ O ₇ , Na ₄ P ₂ O ₇ , NaClO, NaOH
Умеренно восстанавливаемая (Е)	Аморфные оксиды железа и алюминия	Трудно мобилизуемая	Труднодоступная	NH ₂ OH · HCl, оксалатный буфер (pH 3.2)
Умеренно и трудно окисляемая (F)	Устойчивые органические соединения и сульфиды	То же	»	H ₂ O ₂ + CH ₃ CO ₂ NH ₄
Трудно восстанавливаемая (G)	Кристаллические оксиды железа и алюминия	»	»	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ + аскорбиновая кислота
Остаточная	Металлы, включенные в кристаллическую решетку минералов	Неподвижная	Недоступная	HF, HNO ₃ , HClO ₄

последовательности реагентов.³ Следует отметить, что при фракционировании речь идет о выделении не индивидуальных химических соединений элементов, а их совокупности. В каждой из фракций, извлекаемой под воздействием того или иного выщелачивающего реагента, как правило, оказывается группа соединений, обладающих близкими свойствами (в частности, физико-химической подвижностью и биологической доступностью). В ряде случаев в выделенных фракциях проводят определение индивидуальных форм элементов, однако рассмотрение этой проблемы выходит за рамки настоящего обзора.

Известны два подхода к классификации фракций элементов. В соответствии с первым подходом, основанном на действии используемых реагентов, фракции называют «кислоторастворимыми», «легко восстанавливаемыми», «легко окисляемыми» и т.д. Данные термины отражают условия, при которых могут высвободиться микроэлементы, связанные с тем или иным компонентом почвы, или или донного отложения. В соответствии со вторым подходом предполагается, что минеральные фазы образца растворяются селективными реагентами, и фракции могут быть названы так: «элементы, соосажденные с карбонатами», «элементы, связанные с оксидами марганца», «элементы, связанные с оксидами железа» и т.д. Эти названия определенно полезны при интерпретации результатов фракционирования форм элементов, но в некоторых случаях они могут приводить к неправильным выводам, поскольку используемые реагенты далеко не всегда селективны, а выделяемые фракции перекрываются (элементы, связанные с определен-

ными компонентами почвы, частично извлекаются в другую фракцию при использовании последующего реагента).

В целом результаты фракционирования форм элементов зависят от используемых выщелачивающих реагентов, времени контакта жидкой и твердой фаз, интенсивности встряхивания смеси, отношения массы образца к объему реагента и особенностей исследуемых почв или донных отложений. Схемы последовательного экстрагирования неоднократно подвергали критике за недостаточную универсальность, низкую селективность выщелачивающих реагентов по отношению к выделяемым формам элементов (растворяемым минеральным фазам образца) и плохую воспроизводимость получаемых результатов.^{3,4} Следует также отметить, что для проведения последовательного экстрагирования требуется несколько дней рутинной работы, поскольку извлечение форм элементов из твердых образцов в статических условиях (без обновления растворов реагентов) происходит медленно. Помимо этого оценка подвижности и биологической доступности форм элементов может быть не всегда корректной, поскольку процессы выщелачивания в природных условиях всегда протекают в динамическом режиме, т.е. при постоянном обновлении реакционного почвенного раствора. Несмотря на перечисленные недостатки, последовательное экстрагирование в статическом режиме широко применяют при вещественном анализе почв, илов и донных отложений. Вместе с тем актуальна разработка альтернативной методологии, основанной на проточном (динамическом) фракционировании форм элементов. В настоящем обзоре особое внимание уделено методам динамического фракционирования, активно развивающимся в последнее десятилетие.

II. Последовательное экстрагирование в статическом режиме

1. Фракционирование форм тяжелых металлов

Суммарное содержание потенциально подвижных форм элементов в почвах, илах и донных отложениях можно оценить с помощью одностадийного экстрагирования,⁵ используя 1 М

растворы азотной кислоты, ацетата аммония или ацетатно-аммонийный буфер с pH 4.8. Первые схемы последовательного экстрагирования, позволяющие получить информацию о распределении элементов между различными формами, появились в 1960-х годах.^{6,7} За последние 30 лет предложены и опробованы десятки различных схем;^{2–32} наиболее распространенные представлены в табл. 2. Однако ни одной из них нельзя отдать предпочтение.

Таблица 2. Некоторые схемы последовательного экстрагирования форм тяжелых металлов.

Авторы схемы	Выщелачивающие реагенты	Условия выщелачивания	Выделяемая форма (без учета остаточной фракции)
Мак-Ларен, Крауфорд ⁸	0.05 М CaCl ₂ 2.5%-ный CH ₃ CO ₂ H 0.1 М K ₄ P ₂ O ₇ , pH 10		Обменные ионы (А) Специфически сорбированные ионы (В) Металлы, связанные с органическим веществом (D) Металлы, связанные с оксидами (С + E)
Тессье, Кэмпбелл, Биссон ⁹	0.1 М H ₂ C ₂ O ₄ + 0.175 М (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 1 М MgCl ₂ 1 М CH ₃ CO ₂ Na, pH 5 0.04 М NH ₂ OH · HCl + 25% CH ₃ CO ₂ H	pH 3.2 pH 2, T = 96°C pH 2, T = 85°C	Обменные ионы (А) Металлы, связанные с карбонатами (В) Металлы, связанные с оксидами марганца и железа (С + E) Металлы, связанные с органическим веществом (D + F)
Керстен, Ферстнер ¹⁰	1 М CH ₃ CO ₂ NH ₄ 1 М CH ₃ CO ₂ H 0.01 М NH ₂ OH · HCl + 0.01 М HNO ₃ 0.1 М оксалатный буфер 30%-ный H ₂ O ₂ ; затем 1 М CH ₃ CO ₂ NH ₄ в 6%-ном HNO ₃	pH 7 pH 5 pH 2 pH 3 pH 2, T = 85°C	Обменные ионы (А) Металлы, связанные с карбонатами (В) Металлы, связанные с оксидами марганца (С) Металлы, связанные с оксидами железа (E) «Сульфидная/органическая» фракция (D + F)
Цаен, Брюммер ¹¹	1 М NH ₄ NO ₃ 1 М CH ₃ CO ₂ NH ₄ 0.1 М NH ₂ OH · HCl + 1 М CH ₃ CO ₂ NH ₄ 0.025 М NH ₄ (ЭДТА) 0.2 М (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0.2 М (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ + 0.1 М аскорбиновой кислоты	pH 7 pH 6 pH 6 pH 4.6 pH 3.2 Кипячение	Обменные ионы (А) Специфически сорбированные ионы (В) Металлы, связанные с оксидами марганца (С) Металлы, связанные с органическим веществом (D) Металлы, связанные с аморфными оксидами железа (E) Металлы, связанные с кристаллическими оксидами железа (G)
Кришнамурти, Хуанг, Ван Реес, Козак, Ростад ¹²	1 М Mg(NO ₃) ₂ 1 М CH ₃ CO ₂ NH ₄ 0.1 М Na ₄ P ₂ O ₇ 0.1 М NH ₂ OH · HCl + 0.01 М HNO ₃ 30%-ный H ₂ O ₂ ; затем 1 М Mg(NO ₃) ₂ + 20% HNO ₃ 0.2 М (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0.2 М (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ + 0.1 М аскорбиновой кислоты	pH 7 pH 5 pH 10 pH 2, T = 85°C pH 3 pH 3, T = 95°C	Обменные ионы (А) Карбонаты (В) Металлоорганические комплексы (D) Легко восстанавливаемая фракция (С) Окисляемое органическое вещество, сульфиды (F) Аморфные оксидгидроксиды железа и алюминия (E) Кристаллические оксидгидроксиды железа и алюминия (G)
Уре, Кевовилле, Мунтау, Грипинк, ³¹ оригинальная схема BCR ^a	0.11 М CH ₃ CO ₂ H 0.1 М NH ₂ OH · HCl + HNO ₃ (до pH 2) 8.8 М H ₂ O ₂ ; затем 1.0 М CH ₃ CO ₂ NH ₄ + HNO ₃ (до pH 2)	t = 16 ч t = 16 ч t = 2 × 1 ч, T = 85°C t = 16 ч	Кислоторастворимая (А + В) Восстанавливаемая (С + E) Окисляемая (D + F)
Рорэ, Лопес-Санчес, Сахукило, Рубио, Дэвидсон, Уре, Кевовилле, ³² оптимизированная схема BCR ^a	0.11 М CH ₃ CO ₂ H 0.5 М NH ₂ OH · HCl + HNO ₃ (до pH 1.5) 8.8 М H ₂ O ₂ ; затем 1.0 М CH ₃ CO ₂ NH ₄ + HNO ₃ (до pH 2)	t = 16 ч t = 16 ч t = 2 × 1 ч, T = 85°C t = 16 ч	Кислоторастворимая (А + В) Восстанавливаемая (С + E + частично G) Окисляемая (D + F)

^a BCR — Community Bureau of Reference.

Мак-Ларен и Крауфорд первыми разработали методику, позволяющую выделять четыре экстрагируемые фракции.⁸ Согласно данной методике, элементы, связанные с органическим веществом почвы, выделяют перед растворением оксидов железа и марганца. В 1979 г. Тессе с соавт.⁹ предложил одну из наиболее популярных схем, в соответствии с которой выделяют также четыре фракции, однако при этом используют иные реагенты; металлы, связанные с оксидами железа и марганца, выщелачивают перед экстрагированием «органической/сульфидной» формы. Схема Керстена–Ферстнера¹⁰ в целом опирается на схему Тессе, но позволяет разделять тяжелые металлы, связанные с оксидами как марганца, так и железа. Данные формы характеризуются различными подвижностью и биологической доступностью, поэтому их последовательное выделение важно при оценке потенциальной опасности загрязнения окружающей среды. Цаен и Брюммер¹¹ предложили проводить шестистадийное фракционирование экстрагируемых форм, что дало возможность разделять элементы, связанные с оксидами марганца, аморфными и кристаллическими оксидами железа. Оксиды марганца растворяют перед экстрагированием органического вещества. Следует отметить, что, согласно схеме Кришнамурти с соавт.,¹² возможно выделение семи экстрагируемых форм тяжелых металлов. Выделение легко окисляемой (гуминовые и фульвокислоты) и трудно окисляемой (устойчивые органические вещества и сульфиды) фракций проводят в две стадии перед трехстадийным растворением оксидов.

При выборе схемы последовательного экстрагирования следует учитывать многокомпонентное и многофазовое строение твердых природных образцов. Важно выделить, если это возможно, наиболее характерный механизм связывания элементов с матрицей почвы (донного отложения).⁷ Например, при исследовании карбонатных почв, где одним из основных механизмов связывания тяжелых металлов является образование труднорастворимых соединений, особое значение имеет выделение кислоторастворимой (карбонатной) фракции, а в случае горизонтов почв, богатых гумусом, — определение элементов, связанных с органическим веществом.

Водорастворимые, обменные и кислоторастворимые формы тяжелых металлов наиболее подвижны и биологически доступны, поэтому их определение чрезвычайно важно для оценки опасности загрязнения почв, илов и донных отложений. Легко восстанавливаемая и легко окисляемая фракция также экологически значима, поскольку находящиеся в них тяжелые металлы могут быть растворены (мобилизованы) при изменении условий окружающей среды. Рассмотрим способы выделения каждой из перечисленных фракций.

Водорастворимая фракция. Несмотря на то что эта фракция содержит наиболее подвижные и биологически доступные формы элементов, ее выделением обычно пренебрегают.⁴ Водорастворимые формы представляют собой свободные ионы или комплексные соединения металлов, в том числе с растворимым органическим веществом. Однако использование дистиллированной воды в качестве выщелачивающего реагента сопряжено с методологическими сложностями, поскольку, во-первых, содержание органического вещества в образце существенно влияет на взаимодействие воды и образца, а во-вторых, вода не имеет буферной емкости и ее свойства как экстрагента изменяются при переходе растворимых компонентов образца в жидкую фазу. Таким образом, в большинстве случаев при помощи

разбавленных солевых растворов проводят одновременное выделение водорастворимой и обменной фракций.¹³

Обменная фракция. Обменные (слабо адсорбированные) катионы удерживаются в образце за счет слабых электростатических взаимодействий; их поведение определяют процессы ионного обмена. Изменение ионного состава среды и понижение pH раствора приводят к мобилизации (высвобождению) обменных ионов.^{14,15} Для адекватной оценки содержания обменных форм металлов в почвах и донных отложениях важен выбор подходящего реагента. Катион электролита должен обладать высокой вытесняющей способностью и иметь ионный радиус, близкий к радиусу экстрагируемого металла. В то же время как катион, так и анион используемой соли не должны взаимодействовать с компонентами пробы и образовывать с ними осадки или комплексные соединения.⁷

На практике для выщелачивания металлов, удерживаемых электростатическими силами, используют 0.05–1 М растворы следующих солей: NaNO_3 , KNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$.^{2,16,17} Наиболее широко применяют 1 М растворы MgCl_2 и $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$. Однако хлориды и ацетаты могут образовывать с рядом металлов достаточно устойчивые комплексные соединения. В результате равновесие в системе твердая фаза — жидкость сдвигается, что приводит к завышенной оценке содержания обменных форм. Нитрат-анионы более предпочтительны, поскольку они участвуют только в ионном обмене и не влияют на комплексообразование.^{4,12} В качестве катиона электролита наиболее приемлем Ca^{2+} . Ионы Sr^{2+} и Ba^{2+} характеризуются высокой вытесняющей способностью, за счет которой обеспечивается извлечение обменной фракции металлов.⁷ Селективность Ba^{2+} по отношению к обменным формам металлов ниже, чем Ca^{2+} , что может быть обусловлено возможными параллельными реакциями комплексообразования и/или осаждения, в которых участвуют Ba^{2+} и компоненты матрицы образца. Таким образом, нитрат кальция отвечает перечисленным выше требованиям и может быть использован в качестве реагента, обеспечивающего достаточно селективное извлечение обменных форм металлов.

Следует отметить, что методику извлечения обменной фракции с помощью NH_4NO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 или NaNO_3 можно использовать в качестве методики одноступенчатого экстрагирования для оценки содержания металлов, доступных для растений.^{17,18}

Кислоторастворимая фракция. Данная фракция содержит металлы, извлекаемые из образца почвы или донного отложения при значении pH, близком к 5. Чаще всего в качестве экстрагента для выделения кислоторастворимых форм элементов используют 1 М ацетатный буфер (pH 5).^{3,9,16} Выделяемая фракция содержит металлы, соосажденные с карбонатами, а также металлы, специфически адсорбированные на поверхности глинистых минералов, органического вещества и гидроксидов железа и марганца. Помимо этого при понижении pH от 7 (при этой кислотности среды выделяют обменную фракцию) до 5 в жидкую фазу переходят слабо адсорбированные катионы, которые не были извлечены на предыдущей стадии экстрагирования.

При исследовании почв и донных отложений с высоким содержанием карбонатов иногда наблюдается неполное растворение карбонатов в ацетатном буфере. Доизвлечение металлов, соосажденных с карбонатами, может происходить на последующих стадиях экстрагирования, что приводит к перекрыванию выделяемых фракций.¹⁹

Для выделения кислоторастворимой фракции используют не только ацетатные буферные растворы, но и 0.1–1 М растворы уксусной кислоты. С увеличением концентрации уксусной кислоты степень извлечения металлов возрастает, различие содержаний металлов в кислоторастворимой фракции при их извлечении 0.11 и 1 М растворами уксусной кислоты может достигать одного порядка величины.²⁰

Легко восстанавливаемая фракция. Молекулы оксидов марганца и железа — одни из основных центров связывания тяжелых металлов в почвах, илах и донных отложениях. Данные оксиды нестабильны в восстановительных условиях: восстановление Fe(III) и Mn(IV) при взаимодействии, например, с гидрохлоридом гидроксиламина сопровождается их растворением.⁴ Выделение восстанавливаемой фракции может быть проведено в три стадии: выделение легко восстанавливаемой (оксиды марганца), умеренно восстанавливаемой (аморфные оксиды железа и алюминия) и трудно восстанавливаемой (кристаллические оксиды железа и алюминия) фракций.^{11,12,21}

Наиболее доступна и, следовательно, экологически значима легко восстанавливаемая фракция. Считается, что при использовании 0.01–0.1 М раствора гидрохлорида гидроксиламина, подкисленного до pH 2, обеспечивается селективное растворение оксидов марганца при минимальном выщелачивании оксидов железа.^{10,22,23} Однако при низком значении pH среды может произойти частичное экстрагирование металлов, связанных с органическим веществом, и степень их извлечения в легко восстанавливаемой фракции окажется завышенной. Целесообразнее в качестве экстрагента использовать неподкисленный (pH 3.6) 0.1 М раствор гидрохлорида гидроксиламина. Установлено, что данный выщелачивающий реагент не оказывает заметного влияния на органическое вещество, а также на оксиды железа и алюминия.²⁴

Легко окисляемая фракция. В почвах, илах и донных отложениях органическое вещество представлено в основном макромолекулярными соединениями (гуминовыми веществами и смолами), карбогидратами, протеинами, пептидами, аминокислотами, жирами и т.д. В окислительных условиях органическое вещество разрушается, при этом высвобождаются связанные с ним металлы. Поскольку тяжелые металлы способны образовывать стабильные комплексные соединения с органическим веществом почвы, данный способ связывания в ряде случаев может быть доминирующим.

«Мягкий» выщелачивающий реагент — пирофосфат калия/натрия ($0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, pH 10.0) — достаточно давно используют для выделения органических комплексов железа и алюминия.^{25,26} Этот реагент включен во многие методики последовательного экстрагирования^{8,12,21} и считается селективным по отношению к легко окисляемой фракции, содержащей, прежде всего, металлы в форме гуматов и фульватов. Однако эффективность пирофосфата калия/натрия при pH 10 довольно низка.²⁷ Для повышения растворимости металлоорганических комплексов предложено использовать смесь 0.1 М растворов $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и KOH (pH 11–12).⁷ Отметим, что при таких высоких значениях pH могут частично растворяться оксиды марганца, следовательно, легко восстанавливаемая фракция должна быть выделена перед экстрагированием пирофосфатом.

Некоторые авторы полагают, что легко окисляемую фракцию правильнее называть «фракцией, экстрагируемой пирофосфатом», или «фракцией, содержащей металлоорганические комплексы».²⁸ С этим нельзя не согласиться, по-

скольку ее выделение в большинстве случаев проводят, используя реагенты, не проявляющие окислительных свойств. Для растворения металлов, связанных с гуматами и фульватами, также используют сильный комплексообразующий реагент — этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТА).^{7,11} Однако растворы ЭДТА также способны растворять металлы, связанные с оксидами железа, за счет образования хелатов Fe–EDTA с высокими константами устойчивости.

Если разрушение органического вещества почвы проводят при нагревании в присутствии окислителей — гипохлорита натрия в щелочной среде^{29,30} или пероксида водорода,^{9,14,31,32} — то происходит растворение не только металлоорганических комплексов, но и устойчивых органических соединений, а также сульфидов. В данном случае невозможно оценить содержание экологически значимой (умеренно мобилизуемой) фракции металлов, представленной гуматами и фульватами.

Многообразие используемых реагентов, недостаточная унификация схем последовательного экстрагирования и низкая воспроизводимость результатов фракционирования долгое время препятствовали корректному сопоставлению данных, полученных в различных лабораториях. В 1993 г. в рамках Программы BCR[†] 15 европейских институтов приступили к выполнению совместного проекта. Были поставлены следующие задачи: 1) разработать упрощенную трехстадийную схему последовательного экстрагирования форм элементов; 2) опробовать ее в ходе межлабораторных исследований; 3) аттестовать содержание трех экстрагируемых форм тяжелых металлов в стандартном образце донного отложения.³¹ Работа над проектом отражена в ряде публикаций (см., например,^{20,31–43}).

Изначально были подробно описаны методики приготовления растворов выщелачивающих реагентов и условия проведения экстрагирования на каждой из трех стадий.^{31,33} Таким образом, казалось бы, были устранены основные факторы, которые могли отрицательно сказаться на воспроизводимости результатов. Однако при опробовании оригинальной схемы BCR на примере фракционирования форм Cd, Cr, Cu, Ni, Pb и Zn, содержащихся в образце озерного донного отложения CRM 601, вследствие низкой воспроизводимости полученных результатов содержания меди и хрома, экстрагируемые на второй стадии (восстанавливаемая фракция), и содержания меди, хрома и цинка, экстрагируемые на третьей стадии (окисляемая фракция), не были аттестованы.³⁴ С целью выяснения причин расхождения результатов было исследовано влияние ряда параметров (pH среды, концентрации реагентов, времени и температуры экстрагирования) на извлечение форм элементов.^{35,36} Обнаружено, что данные не воспроизводятся в основном на второй стадии (выделение восстанавливаемых форм элементов под действием гидрохлорида гидроксиламина). В модифицированной (оптимизированной) схеме BCR (см.³²) для выщелачивания восстанавливаемых форм предусмотрено использование более высокой концентрации гидрохлорида гидроксиламина ($0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ вместо $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) и более кислой среды (pH 1.5 вместо 2.0). С использованием оптимизированной схемы были аттестованы содержания всех экстрагируемых форм Cd, Cr, Cu, Ni, Pb и Zn в стандартном

[†] Позднее — «Программа стандартов и измерений Европейской Комиссии» (Standards, Measurements and Testing Programme of the European Commission).

образце озерного донного отложения BCR 701.³⁷ Эта схема также была опробована на стандартных образцах почв (CRM 483,^{38, 39} SRM 2710, SRM 2711 (см.⁴⁰)), илов⁴¹ и отложений дорожной пыли.⁴²

Следует отметить, что модифицирование схемы BCR сопровождалось снижением ее селективности: увеличение концентрации гидрохлорида гидроксилamina и особенно понижение pH среды до 1.5 приводят не только к выщелачиванию восстанавливаемых форм элементов, но и к частичному растворению органического вещества почвы и высвобождению связанных с ним металлов.^{3, 4, 7} Таким образом, данные о содержании металлов в восстанавливаемых формах могут быть завышены, а это, соответственно, влечет занижение содержаний металлов в окисляемых формах. Тем не менее в настоящее время оптимизированная схема BCR — единственная, по которой проведена аттестация стандартных образцов и которая позволила достаточно корректно сравнивать полученные в различных лабораториях данные по фракционированию форм элементов.^{20, 43}

Особое место среди тяжелых металлов занимает ртуть. Из-за многочисленности и разнообразия форм ртути со специфическими физическими и химическими свойствами методики последовательного экстрагирования, используемые для изучения таких металлов, как медь, свинец, кадмий, цинк, практически неприменимы в случае ртути. По степени связывания с частицами почв формы ртути разделяют на водорастворимые (ионообменные), комплексно-связанные, адсорбированные и химически связанные с минеральными компонентами. Водорастворимые формы представлены хлоридами, сульфатами, нитратами и растворимыми органическими комплексными соединениями. В координационных соединениях ртуть проявляет большое сродство к органическому веществу и S-содержащим лигандам. Комплексные соединения ртути с гумусовыми веществами влияют на биологическую доступность ртути для живых организмов, включая метилирующие бактерии. Взаимодействие ртути с гумусовыми веществами может осуществляться за счет тиольных (сильное связывание), карбоксильных и фенольных групп (слабое связывание).⁴⁴

Таким образом, последовательное экстрагирование ртути должно включать стадии, обеспечивающие разделение следующих форм металла: растворимые соединения ртути(II); комплексы ртути(II) с фульво- и гуминовыми кислотами; сульфид ртути(II) и, наконец, остаточная фракция (ионы ртути, связанные с гумусом и включенные в минеральную матрицу).⁴⁵ Существует несколько методик последовательного экстрагирования форм ртути, включающих в зависимости от цели исследования от 2 до 6 стадий. Наиболее точные данные о содержании различных биогеохимических фракций ртути в почвах и донных отложениях позволяет получить схема, предложенная Блумом с соавт.⁴⁶ Согласно данной схеме, выделяют следующие фракции: водорастворимую (HgCl_2 , HgSO_4), кислоторастворимую (HgO), связанную с органическим веществом (гуматы ртути, Hg_2Cl_2), сильно связанную (Hg^0 , элементы, включенные в минеральную решетку) и сульфидную (HgS , HgSe , HgAu). Следует отметить, что для выщелачивания «органической» фракции используют раствор гидроксида калия, в то время как для извлечения сильно связанных и «сульфидных» форм применяют кислоты.

2. Фракционирование форм мышьяка, селена и фосфора

Для фракционирования As, P, Se, существующих в анионных формах, применяют особые последовательности реаген-

тов.^{3, 47, 48} Необходимо также принять во внимание, что в почвах, илах и донных отложениях эти элементы находятся в различных степенях окисления, что влияет на их свойства, в том числе на токсичность. Результаты фракционирования, хотя и позволяют оценить потенциальную подвижность и биологическую доступность элементов, но в ряде случаев могут быть спорными, поскольку при последовательном экстрагировании необходимы как окислительные, так и восстановительные условия, при которых начальная степень окисления элемента может изменяться.^{3, 49}

Для фракционирования форм мышьяка предложено много последовательностей выщелачивающих реагентов.^{3, 47–53} Поскольку химические свойства мышьяка и фосфора близки, некоторые схемы последовательного экстрагирования, предложенные для фосфора, были использованы и для фракционирования форм мышьяка.^{50, 51} Согласно данным схемам, с помощью NH_4Cl , NH_4F , NaOH и H_2SO_4 выделяют соответственно сначала обменную фракцию мышьяка, а затем его формы, связанные с алюминием, железом и кальцием. Отличительная особенность данных схем заключается в том, что формы, связанные с железом и алюминием, выделяются в щелочной среде непосредственно после экстрагирования обменной фракции.³

Недавно предложена и новая оптимизированная схема фракционирования форм мышьяка.^{52, 53} Были опробованы выщелачивающие реагенты, используемые для экстрагирования различных форм металлов, селена и фосфора, в том числе NH_4NO_3 , CH_3COONa , $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, ЭДТА, NH_4OH и NH_4F . Некоторые реагенты оказались либо неэффективными для извлечения мышьяка, либо недостаточно селективными для растворения нужной минеральной фазы образца. Окончательный вариант схемы последовательного экстрагирования форм мышьяка (табл. 3) включает 4 стадии — выделение неспецифически сорбированной, специфически сорбированной, связанной с аморфными оксидами железа и связанной с кристаллическими оксидами железа фракций с использованием соответственно $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и смеси $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ + аскорбиновая кислота при 96°C.⁵³ Несмотря на общие ограничения фракционирования форм элементов, в данном случае селективность выщелачивающих реагентов по отношению к выделяемым фракциям была подтверждена данными химического анализа вытяжек почв и модельных минеральных фаз, а также данными рентгеновского микроанализа исследуемых почв. Схема рекомендована для оценки потенциальной подвижности мышьяка при рекультивации земель и изменении условий окружающей среды.⁵³

Ряд выщелачивающих реагентов применяют для фракционирования форм селена.³ Различные реагенты (вода, фосфатный буфер (pH 7), HNO_3 , HCl , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}$, NaOH , $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot \text{Cl}$) были опробованы при анализе образцов загрязненных донных отложений.⁵⁴ Разработанная оптимизированная схема последовательного экстрагирования форм селена включает четыре стадии (см. табл. 3). При помощи хроматографических методов в выделяемых фракциях были определены индивидуальные соединения селена (селенаты, селениты, элементарный селен, органически связанный селен). Отмечено, что экстрагирование пиррофосфатом, которое применяется для извлечения гуминовых и фульвокислот, можно использовать при фракционировании форм селена для выделения его легко окисляемой фракции.

Фосфор не является микроэлементом, он относится к основным питательным элементам. Тем не менее фракционирование его форм — важная задача при исследовании почв, илов и донных отложений. В рамках Программы стандартов

Таблица 3. Схемы последовательного экстрагирования форм мышьяка, селена и фосфора.

Авторы схемы	Выщелачивающие реагенты	Условия выщелачивания	Выделяемая форма (без учета остаточной фракции)
<i>Фракционирование форм мышьяка</i>			
Венцель, Кирхваувер, Прохаска, Штингедер, Ломби, Адриано ⁵³	0.05 М (NH ₄) ₂ SO ₄ 0.05 М (NH ₄)H ₂ PO ₄ 0.2 М (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0.2 М (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ + 0.1 М аскорбиновой кислоты	pH 3.25 pH 3.25, T = 96°C	Неспецифически сорбированная Специфически сорбированная Аморфные оксиды железа и алюминия Кристаллические оксиды железа и алюминия
<i>Фракционирование форм селена</i>			
Понс де Леон, де Никола, Монтес, Байон, Барузо ⁵⁴	H ₂ O 0.5 М KH ₂ PO ₄ + K ₂ HPO ₄ 5%-ный (CH ₃) ₄ N·HCl 1 М Na ₂ SO ₃	pH 7 pH 7	Растворимая (селениты, селенаты) Адсорбированная (селенаты, органические соединения) Нерастворимые в воде селениты, органические соединения Элементарный селен, остаточная экстрагируемая фракция
<i>Фракционирование форм фосфора</i>			
Рубан, Лопес-Санчес, Пардо, Раурет, Мунтау, Кевовилле ⁵⁵	1 М NaOH, 1 М HCl 1 М HCl, кальцинирование при 450°C, затем 1 М HCl Кальцинирование при 450°C, затем 3.5 М HCl		Фосфор, связанный с железом и алюминием, «апатитовый» фосфор «Неорганический» фосфор, «органический» фосфор Суммарный фосфор (экстрагируемый концентрированной HCl)

и измерений Европейской Комиссии было проведено сравнительное изучение четырех различных методик последовательного экстрагирования форм фосфора. В результате была предложена⁵⁵ новая схема, основанная на протоколе Вильямса с соавт.,⁵⁶ которая включает три различных параллельных эксперимента: последовательное экстрагирование форм, связанных с железом и алюминием, и форм, связанных с кальцием, при помощи гидроксида натрия и хлористоводородной кислоты соответственно; последовательное экстрагирование так называемых органической и неорганической фракций фосфора; извлечение суммарного фосфора (см. табл. 3).

Помимо последовательного экстрагирования форм мышьяка, селена и фосфора часто проводят определение индивидуальных соединений этих элементов в различных степенях окисления,^{57, 58} однако, как было сказано выше, данный аспект вещественного анализа почв, илов и донных отложений выходит за рамки настоящего обзора.

III. Методы динамического фракционирования форм элементов

Выше было отмечено, что все методики последовательного экстрагирования трудоемки (обычно требуется несколько дней рутинной работы). Так, для выделения четырех форм элементов по схеме Мак-Ларена требуется 65 ч (без учета времени выделения остаточной фракции).⁸ Для выделения форм элементов по схемам BCR необходимо 50 ч (вся процедура, включая выделение остаточной фракции и определение содержания элементов во фракциях, длится две недели).^{31, 32} Извлечение форм элементов из твердых образцов в статических условиях (без обновления растворов экстракционных реагентов) происходит медленно. Недавно были предприняты попытки ускорить экстрагирование с помощью микроволновой^{59, 60} или ультразвуковой^{61, 62}

обработки. Однако в любом случае оценка подвижности и биологической доступности форм элементов, сделанная в статических условиях, может быть не всегда корректной, поскольку процессы выщелачивания в природных условиях всегда протекают в динамическом режиме. Обычно при статическом экстрагировании сталкиваются с двумя основными проблемами, связанными с селективностью и полнотой выделения фракций: перекрытием фаз^{63, 64} и реадсорбцией (элементы, переведенные в раствор, могут адсорбироваться на нерастворенных компонентах почвы).^{63, 65}

Эти проблемы можно решать с помощью альтернативной методологии, основанной на проточном (динамическом) фракционировании форм элементов при обновлении растворов выщелачивающих реагентов. При динамическом экстрагировании используют колонки большого размера, ячейки для экстрагирования с перемешиванием, вращающиеся спиральные колонки и микроколонки.

Колонки большого размера. Для оценки подвижности элементов в динамических условиях, максимально приближенных к природным, используют громоздкие неметаллические колонки, заполненные несколькими килограммами (обычно от 1 до 10) почвы,^{66, 67} донного отложения или компоста,⁶⁸ через которые пропускают растворы выщелачивающих реагентов со скоростью потока 0.1–10 л в сутки. Значительная масса пробы обеспечивает ее представительность. Несмотря на то что при плотной упаковке большой колонки далеко не вся поверхность образца может быть доступна для реагентов, данные лабораторных экспериментов с большими колонками сопоставимы с результатами, полученными с помощью полевых лизиметров.^{69, 70}

Большие колонки оказались полезны при изучении поведения металлов, поступающих в почву с загрязненными водами;^{71, 72} основных факторов, влияющих на иммобилизацию тяжелых металлов в почвах и донных отложениях;^{73, 74}

возможности использования различных адсорбентов для рекультивации загрязненных металлами почв,^{75,76} а также для повышения эффективности одностадийного или последовательного экстрагирования при очистке почв.⁷⁷

Выщелачивание в больших колонках — утомительная, занимающая очень много времени процедура, которая, однако, позволяет детально изучать гидрогеологические процессы⁷⁸ и корректно оценивать вероятность высвобождения тяжелых металлов, например при выпадении кислотных дождей.

Ячейки для экстрагирования с перемешиванием. Значительный интерес представляют работы, в которых описана ячейка (объемом 10 мл) с перемешиванием, закрытая мембранными фильтрами.^{79,80} Данное устройство достаточно простое. Образец (от 0.25 до 5 г) перемешивается в ячейке с помощью магнитной мешалки. Растворы выщелачивающих реагентов подаются с помощью перистальтического насоса, установленного перед (положительное давление) или после (отрицательное давление) ячейки.

Различные трех- и четырехстадийные последовательного экстрагирования были использованы для проточного фракционирования форм тяжелых металлов,^{79,81} мышьяка⁸² и фосфора⁸³ в почвах и донных отложениях. В отличие от экстрагирования в статическом режиме динамическое фракционирование в ячейке может быть автоматизировано, что позволяет сократить время, необходимое для выделения каждой из фракций. С помощью проточной ячейки с перемешиванием также можно исследовать влияние скорости потока элюента, особенностей исследуемого образца и других параметров на процесс реадсорбции металлов на каждой из стадий экстрагирования.⁸⁴

Основной недостаток ячейки заключается в частичном обновлении прокачиваемых растворов реагентов. Большой «мертвый объем» устройства приводит к перекрыванию выделяемых фракций. Помимо этого скорость потока подвижной фазы нестабильна, что может отрицательно сказаться на надежности и воспроизводимости результатов. Усовершенствованная конструкция ячейки с переменным направлением потока позволяет избежать накопления частиц на мембранном фильтре и достичь постоянной скорости элюента.⁸⁵ Такая ячейка была использована для фракционирования элементов в соответствии со схемой BCR (масса образца составила 0.25 г, элементы в элюате определяли в режиме *on-line* методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой).

Вращающиеся спиральные колонки. Традиционно вращающиеся спиральные колонки применяют для разделения и очистки органических⁸⁶ и неорганических⁸⁷ веществ методом противоточной хроматографии (жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой). Метод основан на распределении разделяемых веществ между несмешивающимися фазами двухфазной жидкостной системы. Неподвижная жидкая фаза удерживается в колонке под действием центробежных сил, возникающих при вращении колонки вокруг своей оси, и одновременного обращения вокруг центральной оси достаточно сложного устройства, называемого планетарной центрифугой; подвижная жидкая фаза при этом непрерывно прокачивается через колонку. Отсутствие сорбента или твердого носителя для удерживания неподвижной фазы — особенность вращающихся спиральных колонок.

В работе⁸⁸ показано, что такие колонки можно применять для разделения как растворенных веществ, так и твердых частиц не только в системах жидкость — жидкость, но и в системах жидкость — твердое вещество. С использованием вращающихся спиральных колонок проведено динамическое

фракционирование форм тяжелых металлов^{89,90} и мышьяка⁹¹ в загрязненных почвах, илах и донных отложениях. Твердый измельченный образец (обычно массой 0.5 г) удерживался под действием центробежных сил в виде неподвижной фазы в колонке объемом 20 мл (внутренний диаметр 1.5 мм), через которую непрерывно прокачивали водные растворы солей, кислот и комплексообразующих реагентов. Элюенты были выбраны в соответствии с оригинальной³¹ и оптимизированной³² схемами BCR, схемой Мак-Ларена и Крауфорда,⁸ схемой Керстена и Ферстнера¹⁰ (фракционирование форм тяжелых металлов) и оптимизированной схемой, предложенной Венцелем с соавт.⁵³ (фракционирование форм мышьяка). Выщелачивание элементов из твердых образцов — длительный процесс, однако с применением многоступенчатого непрерывного экстрагирования во вращающихся спиральных колонках удалось сократить время, необходимое для выделения каждой из фракций, до 1–2 ч.

Проведен сравнительный анализ данных, полученных при динамическом фракционировании элементов и их последовательном экстрагировании в статическом режиме. Показано, что при постоянном обновлении элюента во вращающейся колонке исключаются проблемы реадсорбции и появляется возможность корректно оценить содержание тяжелых металлов и мышьяка в наиболее подвижных экологически значимых фракциях (при статическом экстрагировании соответствующие значения в ряде случаев были занижены в несколько раз).^{89–91}

Предложен гибридный метод фракционирования и определения форм элементов, основанный на атомно-эмиссионном (с индуктивно-связанной плазмой) детектировании элементов в элюате вращающейся колонки в режиме *on-line*.^{92,93} С помощью этого метода можно контролировать процесс динамического выщелачивания как микроэлементов (As, Cd, Pb, Cu, Zn, Ni, Cr), так и матричных компонентов образца (Fe, Mn, Al, Ca, S) в режиме реального времени (рис. 1). Такая

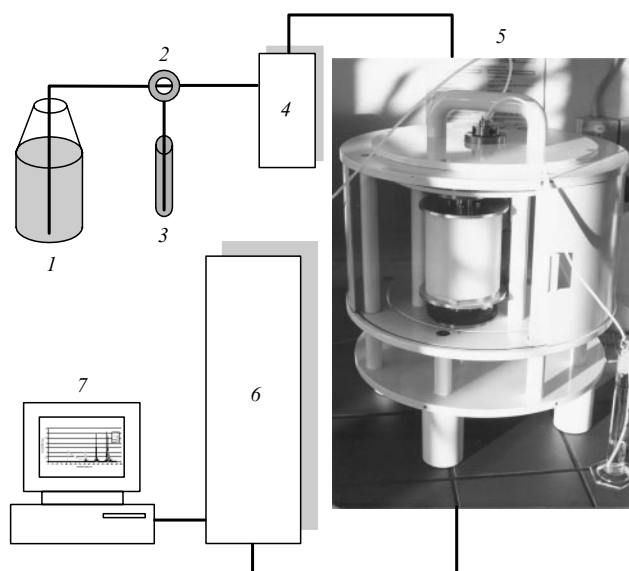


Рис. 1. Схема гибридного метода динамического фракционирования и определения форм элементов с использованием вращающейся спиральной колонки.^{93,94}

1 — раствор выщелачивающего реагента, 2 — многоходовой кран, 3 — суспензия образца, 4 — перистальтический насос, 5 — вращающаяся спиральная колонка, 6 — многоэлементный детектор, 7 — компьютер.

возможность была использована при тестировании новой схемы фракционирования и изучения селективности выщелачивающих реагентов по отношению к растворимым минеральным фазам образца.⁹³ Исследованы особенности связывания тяжелых металлов с матричными компонентами ряда почв.⁹⁴ Показано, что по положению и форме пиков на кривых элюирования, соответствующих обменной фракции элементов, можно судить о наличии или отсутствии действующего источника загрязнения почвы тем или иным металлом. Информацию о конкурентном связывании металлов с органическим веществом и минеральными структурами почв можно получить, сопоставив профили элюирования кислоторастворимой и экстрагируемой пирофосфатом фракций. Разрешенные во времени пики элюирования оксидов железа и алюминия и связанных с ними металлов свидетельствуют о различиях механизмов их растворения. В качестве примера на рис. 2 приведены кривые экстрагирования

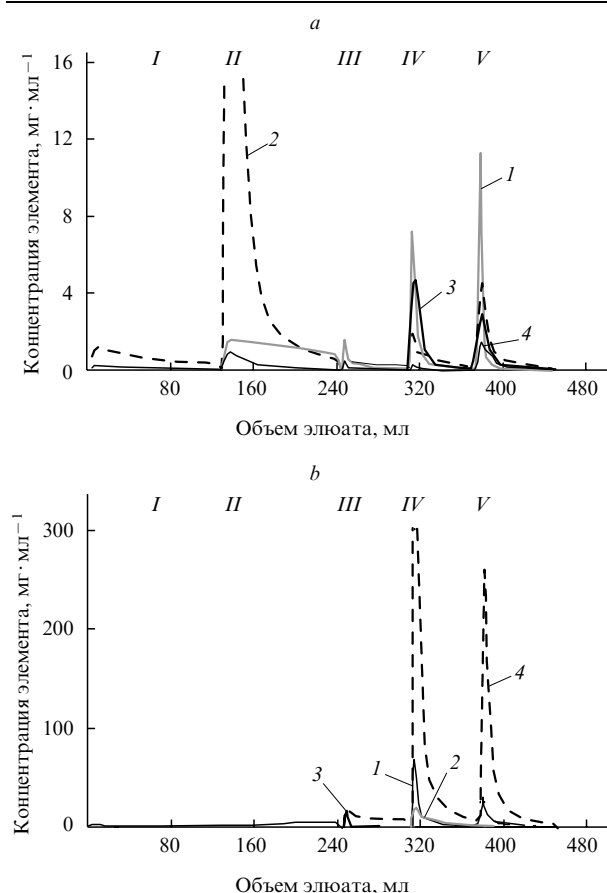


Рис. 2. Кривые элюирования тяжелых металлов и макроэлементов, полученные для образца загрязненной городской почвы с использованием вращающейся спиральной колонки.⁹⁴

Масса образца 0.5 г; скорость потока элюента 1 мл·мин⁻¹; определение элементов в элюате методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой в режиме *on-line* каждые 24 с (что соответствует объему 0.4 мл элюата). Элюент: I — 0.05 М Ca(NO₃)₂ (обменная фракция); II — 0.4 М CH₃CO₂H (специфически сорбированная фракция); III — 0.1 М NH₂OH·HCl, pH 3.6 (элементы, связанные с оксидами марганца); IV — 0.1 М K₄P₂O₇, pH 11 (элементы, связанные с органическими комплексами); V — 0.1 М (NH₄)₂C₂O₄, pH 3.2 (элементы, связанные с аморфными оксидами железа и алюминия). После выделения каждой фракции прокачивали 5 мл воды. а: 1 — Cu, 2 — Zn, 3 — Pb, 4 — Ni; б: 1 — Al, 2 — S, 3 — Mn, 4 — Fe.

тяжелых металлов и макроэлементов из образца загрязненной городской почвы.

Следует отметить, что путем изменения конструктивных параметров вращающейся колонки можно повысить представительность анализируемой пробы. Так, с увеличением внутреннего диаметра вращающейся спиральной колонки от 1.5 до 3.4 мм масса удерживаемого образца увеличивается от 0.5 до 5 г (см.⁹⁵).

С помощью вращающихся колонок также можно проводить разделение частиц почвы по гранулометрическому составу. Выделив илстую, пылеватую и песчаную фракции и определив в каждой из них различные формы тяжелых металлов, можно получить подробную информацию о распределении форм элементов в образце и их возможной миграции в окружающей среде.⁹⁶

Микроколонки. Постоянное обновление и стабильная скорость потока элюента достигаются при использовании как вращающихся колонок, так и цилиндрических микроколонок (последние обычно заполнены 5–25 мг образца)^{97, 98} или микрокартриджей с кварцевыми фильтрами.^{99, 100} Применение методологии проточно-инжекционного анализа (ПИА) позволяет проводить выщелачивание в трех различных режимах — проточного (динамического) экстрагирования, экстрагирования в статическом режиме и в режиме рециркуляции элюента. В первом случае раствор выщелачивающего реагента непрерывно прокачивают через микроколонку.^{97, 98} Во втором — после заполнения колонки элюентом его прокачивание прекращают (режим остановленного потока) для увеличения времени контакта образца и выщелачивающего реагента.¹⁰⁰ Применение рециркуляции элюента по закрытой петле также дает возможность увеличить время контакта жидкой и твердой фаз. При рециркуляции с целью контроля изменения концентрации экстрагируемых элементов в жидкой фазе проводят отбор микропроб элюата.⁹⁹ Следует подчеркнуть, что оптимальные условия для извлечения форм элементов из того или иного образца определяются эффективностью экстрагента, кинетической лабильностью выщелачиваемой формы элемента и процессами реадсорбции.

Благодаря возможности определения элементов в элюате при помощи масс-спектрометрии и других инструментальных методов микроколонки стали мощным инструментом для изучения процессов выщелачивания в режиме реального времени.^{97–99} Однако отметим, что последовательное экстрагирование форм элементов с использованием микроколонок хорошо подходит в основном для быстрого скрининга тщательно гомогенизированных образцов.¹⁰¹ Небольшая емкость колонок (масса образца обычно не превышает 50 мг) пока препятствует их широкому применению в анализе почв, илов и донных отложений.[‡]

Несмотря на существенные отличия в проведении процессов динамического экстрагирования в микроколонках и вращающихся спиральных колонках, при использовании данных методов с целью фракционирования форм тяжелых металлов в гомогенизированном стандартном образце почвы SRM 2710 были получены вполне сопоставимые результаты (рис. 3).^{90, 103}

Фракционирование в динамическом режиме имеет некоторые преимущества по сравнению с фракционированием в

‡ Недавно было показано,¹⁰² что в микроколонке усовершенствованной конструкции можно увеличить массу анализируемой пробы до 0.3 г.

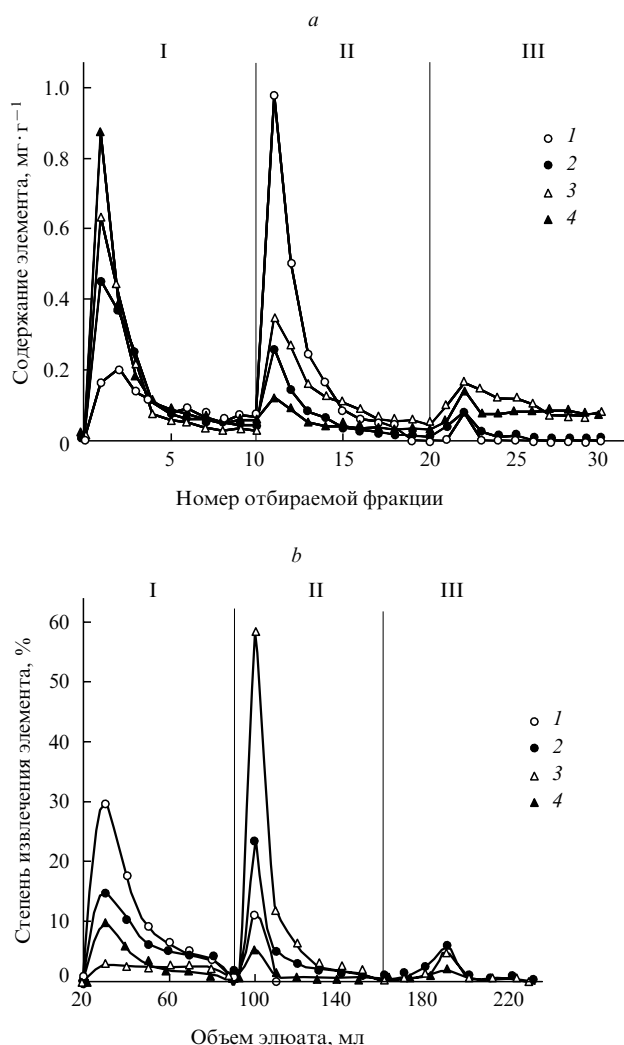


Рис. 3. Экстрактограммы металлов, полученные для образца почвы SRM 2710 при использовании последовательности элюентов, соответствующей оригинальной схеме BCR.
a — проточное фракционирование в микроколонке.¹⁰³ Масса образца 25 мг; внутренний объем колонки 0.36 мл; скорость потока элюента 3 мл·мин⁻¹; объем отбираемых фракций элюата 5 мл; 1 — Pb, 2 — Cu, 3 — Zn, 4 — Mn.
b — проточное фракционирование во вращающейся спиральной колонке.⁹⁰ Масса образца 500 мг; внутренний объем колонки 20 мл; скорость потока элюента 1 мл·мин⁻¹; объем отбираемых фракций элюата 10 мл; 1 — Cd, 2 — Cu, 3 — Pb, 4 — Zn. Римскими числами обозначены стадии экстрагирования.

статическом режиме. Это видно при сравнении характеристик этих режимов, приведенных ниже.

Статическое экстрагирование	Динамическое экстрагирование
Последовательное экстрагирование в статическом режиме с промежуточными стадиями центрифугирования образца	Непрерывное экстрагирование в динамическом режиме
Длительные трудоемкие методики, требующие нескольких дней работы	Фракционирование занимает несколько часов, в ряде случаев возможна полная автоматизация

Статическое экстрагирование	Динамическое экстрагирование
Возникают проблемы реадсорбции экстрагируемых элементов	Постоянное обновление элюента позволяет минимизировать проблемы реадсорбции
Более низкая степень извлечения наиболее подвижных (легкодоступных и опасных для окружающей среды) форм тяжелых металлов и мышьяка	Более высокая степень извлечения наиболее подвижных (легкодоступных и опасных для окружающей среды) форм тяжелых металлов и мышьяка
Слабая возможность изучения процессов мобилизации элементов в системах твердая фаза — почвенный раствор	По кривым элюирования можно оценить эффективность используемых выщелачивающих реагентов и емкость связывающих центров, а также получить важную дополнительную информацию о кинетике экстрагирования элементов и прогнозировать динамику их возможной мобилизации в природных условиях
Не требуется специального оборудования	Требуется специальное оборудование и обученный персонал
Возможен анализ нескольких параллельных образцов	Возможен анализ только одного образца

IV. Кинетические аспекты процессов избирательного выщелачивания

Любой процесс выщелачивания (растворения) состоит из трех основных стадий.¹⁰⁴ На первой стадии осуществляется подвод выщелачивающего реагента к твердой поверхности либо за счет молекулярной диффузии, либо в результате конвекции. На второй стадии происходят химические реакции на границе твердой и жидкой фаз, а на третьей — отвод ионов или молекул растворяемого вещества в объем раствора. Если скорость процесса в целом лимитируется скоростью первой или третьей стадий, то его протекание будет определяться закономерностями диффузионной кинетики; если же лимитирующей является вторая стадия, процесс будет протекать согласно законам химической кинетики. Некоторым процессам свойственны законы смешанной кинетики.

Различают внешнюю и внутреннюю диффузию (внешнюю и внутреннюю массопередачу).¹⁰⁵ В первом случае массопередача лимитируется скоростью диффузии через слой жидкости: у поверхности растворяемого вещества образуется подвижный слой раствора с концентрацией, почти равной концентрации насыщения, через который диффундируют реагент и растворенные вещества, что определяет скорость процесса в целом. Внутренняя диффузия контролирует скорость процесса, когда наиболее медленной его стадией является либо выщелачивание из трещин (пор), либо прохождение растворяемого вещества и реагента через образующуюся оболочку твердого продукта реакции. При протекании процесса во внутридиффузионной области скорость выщелачивания не зависит от скорости потока жидкости относительно растворяемого объекта, но сильно зависит от его пористости; скорость процесса прямо пропорциональна концентрации реагента. Скорость растворения и выщелачи-

вания минералов и других твердых веществ в большинстве случаев определяется скоростью диффузии.^{105, 106} Процессы экстрагирования форм элементов, как правило, также диффузионно-контролируемые, при этом основную роль играют процессы, протекающие во внешнелдиффузионной области. Скорость растворения (и выщелачивания) уменьшается по логарифмическому закону при повышении концентрации растворенного вещества (c) в жидкой фазе¹⁰⁶ и с учетом гетерогенного процесса массопередачи выражается кинетическим уравнением¹⁰⁷

$$\frac{dc}{dt} = \frac{k_0 DS(c_{eq} - c)}{V\delta},$$

где dc/dt — скорость изменения концентрации растворенного вещества в объеме раствора, k_0 — константа скорости выщелачивания, D — коэффициент диффузии растворяемого вещества, S — площадь растворяемой поверхности, c_{eq} — концентрация насыщения, V — объем раствора, δ — толщина диффузионного слоя.

В общем случае k_0 зависит от физических и химических свойств реагирующих веществ, конструкции устройства для выщелачивания, скоростей потоков реагирующих масс. При фиксированных условиях эксперимента

$$\frac{dc}{dt} = k(c_{eq} - c).$$

кинетическая константа k будет прямо пропорциональна коэффициенту диффузии и обратно пропорциональна толщине диффузионного слоя.

Следует отметить, что при исследовании растворения порошков (твердых измельченных образцов) наблюдаемая скорость реакции отличается от истинной скорости на границе раздела фаз.¹⁰⁴ В данном случае на скорость растворения влияет изменение реагирующей поверхности, которая в ходе выщелачивания может как уменьшаться, так и увеличиваться. Корректными результаты будут лишь при соблюдении равнодоступности поверхности, что возможно в редких случаях, например при растворении вращающихся дисков. Таким образом, результаты исследования кинетики выщелачивания форм элементов из почв и донных отложений в обычных условиях статического экстрагирования в некоторой степени условны. Тем не менее полученные данные важны для понимания процессов возможной мобилизации элементов при изменении условий окружающей среды.

Кинетику выщелачивания форм элементов в статическом режиме изучают двумя способами. В соответствии с первым, в ходе перемешивания образца и раствора реагента через определенные промежутки времени отбирают аликвоты жидкой фазы; в соответствии со вторым — проводят эксперименты с серией навесок образца, изменяя время контакта жидкой и твердой фаз от нескольких минут до 24 ч. Второй способ, по мнению ряда авторов (см., например,¹⁰⁸), является предпочтительным.

В некоторых случаях с помощью кинетических кривых можно получить дополнительные сведения о подвижности выделяемых форм элементов. Так, в зависимости от типа образца кислоторастворимые формы тех или иных металлов, экстрагируемые уксусной кислотой, могут быть «лабильными» (быстро экстрагируемыми) «умеренно лабильными» (медленно экстрагируемыми), и «инертными».^{109, 110} Считается, что лабильные (быстро выщелачиваемые) формы наиболее опасны для окружающей среды. Формы элементов

по их подвижности классифицируют на основе рассчитанных значений кинетических констант диффузионно-контролируемого процесса экстрагирования^{107, 111}

$$c = c_{eq} (1 - e^{-k't}),$$

где c — концентрация элемента в выщелачивающем растворе в момент времени t , c_{eq} — равновесная концентрация элемента, k' — константа скорости выщелачивания.

Исследование кинетики выщелачивания форм элементов проводили с использованием разных выщелачивающих реагентов (в том числе ЭДТА) и их различных последовательностей.^{68, 107–111} Особое внимание было уделено модифицированной схеме BCR. На примере модельных почвенных соединений (гетита и гуминовых кислот) найдены некоторые принципиальные отличия в поведении восстанавливаемой и окисляемой форм, извлекаемых соответственно гидроксиламином и пероксидом водорода.¹¹² Показано, что элементы, связанные с гидроксидами железа (гетитом), как правило, более лабильны, чем элементы, связанные с органическим веществом почвы.

Результаты последовательного экстрагирования форм мышьяка в сочетании с данными о кинетике его одностадийного экстрагирования с использованием ЭДТА оказались полезными для оценки поведения и возможной миграции данного элемента в слабозагрязненных почвах.¹¹³ При исследовании кинетических кривых сделан вывод, что мышьяк находится в основном в лабильных формах, легко экстрагируемых хелатообразующими реагентами. Показано также, что фракция, быстро извлекаемая ЭДТА, соответствует сумме обменной и специфически сорбированной фракций, выделяемых по схеме последовательного экстрагирования, в то время как фракция, медленно извлекаемая ЭДТА, соответствует формам мышьяка, связанным с аморфными гидроксидами железа и органическим веществом.

Мощным инструментом изучения динамики выщелачивания различных форм элементов из почв, илов и донных отложений являются проточные методы фракционирования.^{80, 90, 99} В предыдущем разделе было упомянуто, что по профилям элюирования (экстрактограммам) можно судить о емкости связывающих центров; объеме экстрагента, необходимом для количественного извлечения той или иной фракции исследуемого образца; кинетической лабильности элементов в различных формах. Сопоставление кривых элюирования микро- и макроэлементов дает возможность получить информацию о селективности выщелачивающих реагентов по отношению к растворимым фазам образца и особенностях связывания элементов со структурами почв и донных отложений.⁹⁴ Если процесс выщелачивания протекает сравнительно медленно, достаточно проводить определение элементов в отбираемых фракциях элюата объемом 5–15 мл. При быстром растворении предпочтительно определение в режиме *on-line*, т.е. использование гибридных методов фракционирования и определения форм элементов.^{93, 102}

Показана возможность определения количественных характеристик массопереноса элементов при их динамическом выщелачивании. С использованием детерминированной модели динамики сорбции–десорбции, описывающей поведение микрокомпонентов в системе неподвижный твердый сорбент–подвижная жидкая фаза, рассчитаны эффективные коэффициенты внешнелдиффузионного массопереноса тяжелых металлов и мышьяка при их динамическом экстрагировании из почв, илов и донных отложений во вращаю-

щейся колонке.¹¹⁴ Согласно полученным данным, в исследуемых стандартных образцах почвы (SRM 2710) и донных отложений (BCR 601, CRM 701) коэффициенты массопереноса Cd, Cu, Ni, Pb, Zn при их проточном экстрагировании 0.11 М раствором уксусной кислоты изменяются в достаточно широком диапазоне — от $2.4 \cdot 10^{-3}$ до $1.2 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$. Безусловно, высокое содержание тяжелых металлов в кислоторастворимой форме представляет опасность для окружающей среды. Однако по количественным характеристикам массопереноса элементов, определенным при их выщелачивании во вращающихся спиральных колонках, можно судить о динамике возможной мобилизации тяжелых металлов при изменении pH почвенного раствора. Например, если коэффициент массопереноса не превышает 10^{-2} с^{-1} , высвобождение «умеренно лабильного» элемента будет растянуто во времени, а при больших коэффициентах массопереноса (от $4 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$) весь «запас» тяжелого металла в кислоторастворимой форме практически сразу перейдет в жидкую фазу и окажется доступным для живых организмов. Таким образом, при проточном фракционировании форм элементов можно не только более корректно (по сравнению с последовательным экстрагированием в статическом режиме) определять содержание элементов в наиболее подвижных и биологически доступных фракциях, но и прогнозировать динамику высвобождения элементов при изменении условий окружающей среды.

V. Заключение

В настоящее время последовательное экстрагирование — основной метод фракционирования различных по физико-химической подвижности, биологической доступности и экотоксикологической значимости форм элементов, находящихся в почвах, илах и донных отложениях. При исследовании того или иного образца представляется целесообразным, во-первых, определить валовое содержание элементов; во-вторых, предварительно оценить содержание подвижных форм при помощи одностадийного экстрагирования (например, аммонийно-ацетатным буфером); в-третьих, если содержание подвижных форм достаточно высокое, провести фракционирование форм элементов. При этом выбор схемы экстрагирования будет зависеть от круга определяемых элементов, типа и степени загрязнения образца, а также вероятных изменений условий окружающей среды (кислотности, окислительно-восстановительного потенциала), которые могут влиять на исследуемый образец.

Трехстадийная схема BCR,³² разработанная в рамках Программы стандартов и измерений Европейской Комиссии, и соответствующие стандартные образцы с аттестованными содержаниями экстрагируемых форм тяжелых металлов, — хорошая основа для сравнения данных, полученных в различных лабораториях. Однако каждая из выделяемых фракций (кислоторастворимая, восстанавливаемая и окисляемая) может содержать различные по подвижности и биологической доступности формы элементов, что препятствует корректной оценке загрязнения исследуемой почвы или донного отложения. Значит, при изучении загрязненных образцов с высоким содержанием элементов в одной или нескольких из перечисленных фракций необходимо проводить последовательное экстрагирование обменных, кислоторастворимых (специфически сорбированных), легко восстанавливаемых (связанных с оксидами марганца) и легко окисляемых (связанных с органическими лигандами) форм элементов. Таким образом, актуальны разработка и апробация

унифицированной схемы, позволяющей проводить селективное выделение данных экотоксикологически значимых фракций. Большое значение для этого будет иметь изучение механизмов растворения различных минеральных фаз при их взаимодействии с выщелачивающими реагентами.¹¹⁵

При рутинном анализе почв и донных отложений последовательное экстрагирование в статическом режиме пока остается предпочтительным методом. Динамическое фракционирование, имеющее ряд несомненных преимуществ, весьма перспективно для решения ряда фундаментальных и практических задач аналитической химии, почвоведения и экологического мониторинга; оно незаменимо при анализе сильно загрязненных образцов, оценке эффективности и селективности используемых реагентов, изучении кинетики выщелачивания элементов, прогнозировании динамики их возможной мобилизации в природных условиях. Важная проблема, для решения которой требуется большой объем экспериментальной работы, — сравнительный анализ и гармонизация методов динамического фракционирования форм элементов в почвах, илах и донных отложениях.

Авторы выражают благодарность Фонду содействия отечественной науке за финансовую поддержку.

Литература

1. D.M.Templeton, F.Ariese, R.Cornelis, L.-G.Danielson, H.Munau, H.P.van Leeuwen, R.Lobinski. *Pure Appl. Chem.*, **72**, 1453 (2000)
2. J.Hlavay, T.Prohaska, M.Weisz, W.W.Wenzel, G.J.Stingeder. *Pure Appl. Chem.*, **76**, 415 (2004)
3. C.Gleyzes, S.Tellier, M.Astruc. *Trends Anal. Chem.*, **21**, 451 (2002)
4. A.V.Filgueiras, I.Lavilla, C.Bendicho. *J. Environ. Monit.*, **4**, 823 (2002)
5. *Методические рекомендации по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами.* (Под ред. Н.Г.Зырина, С.Г.Малахова). Московское отделение гидрометеороиздата, Москва, 1981
6. Н.Г.Зырин, Г.В.Мотузова, В.Д.Симонов, А.И.Обухов. В кн. *Содержание и формы микросоединений в почвах.* Изд-во МГУ, Москва, 1979. С. 3
7. Д.В.Ладонин. *Почвоведение*, (6), 682 (2002)
8. R.G.McLaren, D.W.Crawford. *Eur. J. Soil Sci.*, **4**, 172 (1973)
9. A.Tessier, P.G.C.Campbell, M.Bisson. *Anal. Chem.*, **51**, 844 (1979)
10. M.Kersten, U.Förstner. *Water Sci. Technol.*, **18**, 121 (1986)
11. H.Zeien, G.W.Brümmer. *Dtsch. Bodenkundl. Ges.*, **59**, 505 (1989)
12. G.S.R.Krishnamurti, P.M.Huang, K.C.J.Van Rees, L.M.Kozak, H.P.W.Rostad. *Analyst*, **120**, 659 (1995)
13. G.W.Brümmer. In *The Importance of Chemical Speciation in Environmental Processes*. (Eds M.Bernhard, F.E.Brinkman, P.J.Sadler). Springer-Verlag, Berlin, 1986. P. 169
14. W.Salomons, U.Förstner. *Metals in the Hydrocycle*. Springer-Verlag, Berlin, 1984
15. A.M.Ure, C.M.Davidson. *Chemical Speciation in the Environment*. Blackie, Glasgow, 2001
16. A.M.Ure. *Sci. Total Environ.*, **178**, 3 (1996)
17. V.H.Kennedy, A.L.Sanchez, D.H.Oughton, A.P.Rowland. *Analyst*, **122**, 89R (1997)
18. N.Schuwirth, T.Hofmann. *J. Soils Sedim.*, **6**, 102 (2006)
19. F.M.G.Tack, M.G.Verloo. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **59**, 225 (1995)
20. A.Sahuquillo, A.Rigol, G.Rauret. *Trends Anal. Chem.*, **22**, 152 (2003)
21. W.P.Miller, D.C.Martens, L.W.Zelazny. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **50**, 598 (1986)

22. L.M.Shuman. *Soil Sci.*, **140**, 11 (1985)
23. W.R.Berti, S.D.Cunningham. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 1359 (1997)
24. A.Neaman, F.Mouélé, F.Trolard, G.Bourrié. *Appl. Geochem.*, **19**, 973 (2004)
25. J.A.McKeague. *Can. J. Soil Sci.*, **47**, 95 (1967)
26. C.L.Bascomb. *Eur. J. Soil Sci.*, **19**, 251 (1968)
27. C.S.E.Papp, L.H.Filipek, K.S.Smith. *Appl. Geochem.*, **6**, 349 (1991)
28. G.S.R.Krishnamurti, D.F.E.McArthur, M.K.Wang, L.M.Kozak, P.M.Huang. In *Biogeochemistry of Trace Elements in the Rhizosphere*. (Eds P.M.Huang, G.Gobran). Elsevier, Amsterdam, 2005. P. 197
29. L.M.Shuman. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **47**, 656 (1983)
30. R.Mikutta, M.Kleber, K.Kaiser, R.Jahn. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **69**, 120 (2005)
31. A.Ure, Ph.Quevauviller, H.Muntau, B.Griepink. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **51**, 135 (1993)
32. G.Rauret, J.F.López-Sánchez, A.Sahuquillo, R.Rubio, C.Davidson, A.Ure, Ph.Quevauviller. *J. Environ. Monit.*, **1**, 57 (1999)
33. Ph.Quevauviller, G.Rauret, H.Muntau, A.Ure, R.Rubio, J.F.López-Sánchez, H.D.Fiedler, B.Griepink. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **349**, 808 (1994)
34. Ph.Quevauviller, G.Rauret, J.F.López-Sánchez, R.Rubio, A.Ure, H.Muntau. *Sci. Total Environ.*, **205**, 223 (1997)
35. J.F.López-Sánchez, A.Sahuquillo, H.D.Fiedler, R.Rubio, G.Rauret, H.Muntau, Ph.Quevauviller. *Analyst*, **123**, 1675 (1998)
36. A.Sahuquillo, J.F.López-Sánchez, R.Rubio, G.Rauret, R.P.Thomas, C.M.Davidson, A.Ure. *Anal. Chim. Acta*, **382**, 317 (1999)
37. M.Pueyo, G.Rauret, D.Lück, M.Yli-Halla, H.Muntau, Ph.Quevauviller, J.F.López-Sánchez. *J. Environ. Monit.*, **3**, 243 (2001)
38. G.Rauret, J.F.López-Sánchez, A.Sahuquillo, E.Barahona, M.Lachica, A.Ure, C.Davidson, A.Gomez, D.Lück, J.Bacon, M.Yli-Halla, H.Muntau, Ph.Quevauviller. *J. Environ. Monit.*, **2**, 228 (2000)
39. G.Rauret, J.F.López-Sánchez. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **79**, 81 (2001)
40. J.Kubová, V.Stresko, M.Bujdos, P.Matús, J.Medved'. *Anal. Bioanal. Chem.*, **379**, 108 (2004)
41. M.Pueyo, J.Sastre, E.Hernández, M.Vidal, J.F.López-Sánchez, G.Rauret. *J. Environ. Qual.*, **32**, 2054 (2003)
42. R.A.Sutherland, F.M.G.Tack, C.A.Tolosa, M.G.Verloo. *J. Environ. Qual.*, **29**, 1431 (2000)
43. R.A.Sutherland, F.M.G.Tack. *Adv. Environ. Res.*, **8**, 37 (2003)
44. Г.М.Варшал, И.Я.Кошьева, С.Д.Хушвахтова. *Геохимия*, (3), 1 (1999)
45. S.Panyametheekul. *Environ. Geochem. Health*, **26**, 51 (2004)
46. N.S.Bloom, E.Preus, J.Katon, M.Hiltner. *Anal. Chim. Acta*, **479**, 233 (2003)
47. N.E.Keon, C.H.Swartz, D.J.Brabander, C.Harvey, H.F.Hemond. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 2778 (2001)
48. R.R.Rodriguez, N.T.Basta, S.W.Casteel, F.P.Armstrong, D.C.Ward. *J. Environ. Qual.*, **32**, 876 (2003)
49. C.F.Balasoju, G.J.Zagury, L.Deschenes. *Sci. Total Environ.*, **280**, 239 (2001)
50. G.E.M.Hall, P.Pelchat. *Water Air Soil Pollut.*, **112**, 41 (1999)
51. M.Pueyo, J.F.López-Sánchez, G.Rauret. *Anal. Chim. Acta*, **504**, 217 (2004)
52. E.Lombi, R.S.Sletten, W.W.Wenzel. *Water Air Soil Pollut.*, **124**, 319 (2000)
53. W.W.Wenzel, N.Kirchbaumer, T.Prohaska, G.Stingeder, E.Lombi, D.C.Adriano. *Anal. Chim. Acta*, **436**, 309 (2001)
54. C.A.Ponce de León, K.de Nicola, M.Montes Bayón, J.A.Caruso. *J. Environ. Monit.*, **5**, 435 (2003)
55. V.Ruban, J.F.López-Sánchez, P.Pardo, G.Rauret, H.Muntau, Ph.Quevauviller. *J. Environ. Monit.*, **1**, 51 (1999)
56. J.D.H.Williams, J.M.Jaquet, R.L.Thomas. *J. Fish Res. Board Can.*, **33**, 413 (1976)
57. Z.-L.Gong, X.-F.Lu, M.-S.Ma, C.Watt, X.C.Le. *Talanta*, **58**, 77 (2002)
58. B.Ya.Spivakov, T.A.Maryutina, H.Muntau. *Pure Appl. Chem.*, **71**, 2161 (1999)
59. B.Pérez-Cid, A.Fernández-Albóres, E.Fernández-Gómez, E.Falque-Lopez. *Anal. Chim. Acta*, **431**, 209 (2001)
60. P.Pazos-Capeáns, M.C.Barciela-Alonso, A.Bermejo-Barrera, P.Bermejo-Barrera. *Talanta*, **65**, 678 (2005)
61. B.Pérez-Cid, I.Lavilla, C.Bendicho. *Anal. Chim. Acta*, **360**, 35 (1998)
62. C.M.Davidson, G.Delevoye. *J. Environ. Monit.*, **3**, 398 (2001)
63. A.Bermond. *Anal. Chim. Acta*, **445**, 79 (2001)
64. C.Whalley, A.Grant. *Anal. Chim. Acta*, **291**, 287 (1994)
65. J.L.Gómez-Ariza, I.Giráldez, D.Sánchez-Rodas, E.Morales. *Anal. Chim. Acta*, **399**, 295 (1999)
66. P.Anderson, C.M.Davidson, A.L.Duncan, D.Littlejohn, A.M.Ure, M.L.Garden. *J. Environ. Monit.*, **2**, 234 (2000)
67. F.Wisotzky, N.Cremer. *Environ. Geol.*, **44**, 805 (2003)
68. Q.J.Song, G.M.Greenway. *J. Environ. Monit.*, **6**, 31 (2004)
69. J.D.MacDonald, N.Bélanger, W.H.Hendershot. *Soil Sedim. Cont.*, **13**, 361 (2004)
70. J.D.MacDonald, N.Bélanger, W.H.Hendershot. *Soil Sedim. Cont.*, **13**, 375 (2004)
71. L.Gove, C.M.Cooke, F.A.Nicholson, A.J.Beck. *Bioresour. Technol.*, **78**, 171 (2001)
72. N.F.Y.Tam, Y.S.Wong. *Environ. Pollut.*, **94**, 283 (1996)
73. C.R.Gong, R.J.Donahoe. *Appl. Geochem.*, **12**, 243 (1997)
74. V.J.Camobreco, B.K.Richards, T.S.Steenhuis, J.H.Peverly, M.B.McBride. *Soil Sci.*, **161**, 740 (1996)
75. A.Jang, Y.S.Choi, I.S.Kim. *Water Sci. Technol.*, **37**, 81 (1998)
76. A.Karczewska, T.Chodak, J.Kasubkiewicz. *Appl. Geochem.*, **11**, 343 (1996)
77. S.A.Wasay, S.Barrington, S.Tokunaga. *Water Air Soil Pollut.*, **127**, 301 (2001)
78. F.Wisotzky, N.Cremer. *Environ. Geol.*, **44**, 799 (2003)
79. J.Shiowatana, N.Tantidanai, S.Nookabkaew, D.Nacapricha. *J. Environ. Qual.*, **30**, 1195 (2001)
80. B.W.Strobel, H.C.B.Hansen, O.K.Borggaard, M.K.Andersen, K.Raulund-Rasmussen. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, 1233 (2001)
81. J.Shiowatana, N.Tantidanai, S.Nookabkaew, D.Nacapricha. *Environ. Inter.*, **26**, 381 (2001)
82. J.Shiowatana, R.G.McLaren, N.Chanmekha, A.Samphao. *J. Environ. Qual.*, **30**, 1940 (2001)
83. W.Tiyapongpattana, P.Pongsakul, J.Shiowatana, D.Nacapricha. *Talanta*, **62**, 765 (2004)
84. R.Chomchoei, J.Shiowatana, P.Pongsakul. *Anal. Chim. Acta*, **472**, 147 (2002)
85. J.Buanuam, K.Tiptanasup, J.Shiowatana, M.Miró, E.H.Hansen. *J. Environ. Monit.*, **8**, 1248 (2006)
86. Y.Ito. *J. Chromatogr.*, **538**, 3 (1991)
87. T.A.Maryutina, P.S.Fedotov, B.Ya.Spivakov. In *Countercurrent Chromatography. Chromatographic Science Series. Vol. 82*. (Eds J.-M.Menet, D.Thiébaud). Marcel Dekker Inc., New York, 1999. P. 171
88. P.S.Fedotov. *J. Liq. Chromatogr. Rel. Technol.*, **25**, 2065 (2002)
89. P.S.Fedotov, A.G.Zavarzina, B.Ya.Spivakov, R.Wennrich, J.Mattusch, K.de P.C.Titze, V.V.Demin. *J. Environ. Monit.*, **4**, 318 (2002)
90. P.S.Fedotov, R.Wennrich, H.-J.Stärk, B.Ya.Spivakov. *J. Environ. Monit.*, **7**, 22 (2005)
91. P.S.Fedotov, W.J.Fitz, R.Wennrich, P.Morgenstern, W.W.Wenzel. *Anal. Chim. Acta*, **538**, 93 (2005)
92. M.Schreiber, M.Otto, P.S.Fedotov, R.Wennrich. *Chemosphere*, **61**, 107 (2005)

93. P.S.Fedotov, E.Yu.Savonina, R.Wennrich, B.Ya.Spivakov. *Analyst*, **131**, 509 (2006)
94. P.S.Fedotov, E.Yu.Savonina, R.Wennrich, D.V.Ladonin. *Geoderma*, **142**, 58 (2007)
95. P.S.Fedotov, I.A.Sutherland, P.Wood, B.Ya.Spivakov. *J. Liq. Chromatogr. Rel. Technol.*, **26**, 1641 (2003)
96. О.Н.Катасонова, П.С.Федотов, В.К.Карандашев, Б.Я.Спиwakов. *Журн. аналит. химии*, **60**, 765 (2005)
97. D.Beauchemin, K.Kyser, D.Chipley. *Anal. Chem.*, **74**, 3924 (2002)
98. L.-M.Dong, X.-P.Yan. *Talanta*, **65**, 627 (2005)
99. M.Jimoh, W.Frenzel, V.Müller, H.Stephonowitz, E.Hoffmann. *Anal. Chem.*, **76**, 1197 (2004)
100. M.Jimoh, W.Frenzel, V.Müller. *Anal. Bioanal. Chem.*, **381**, 438 (2005)
101. R.Chomchoei, E.H.Hansen, J.Shiowatana. *Anal. Chim. Acta*, **526**, 177 (2004)
102. R.Chomchoei, M.Miró, E.H.Hansen, J.Shiowatana. *Anal. Chem.*, **77**, 2720 (2005)
103. R.Chomchoei, M.Miró, E.H.Hansen, J.Shiowatana. *Anal. Chim. Acta*, **536**, 183 (2005)
104. И.А.Каковский, Ю.М.Поташников. *Кинетика процессов растворения*. Металлургия, Москва, 1975
105. А.А.Овчинников, С.Ф.Тимашев, А.А.Белый. *Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов*. Химия, Москва, 1986
106. А.С.Черняк. *Процессы растворения: выщелачивание, экстракция*. Иркут. ун-т, Иркутск, 1998
107. M.J.Gismera, J.Lacal, P.Da Silva, R.García, M.T.Sevilla, J.R.Procopio. *Environ. Pollut.*, **127**, 175 (2004)
108. D.Fangueiro, A.Bermond, E.Santos, H.Carapuça, A.Duarte. *Anal. Chim. Acta*, **459**, 245 (2002)
109. A.Bermond, I.Yousfi, J.P.Ghestem. *Analyst*, **123**, 785 (1998)
110. J.P.Ghestem, A.Bermond. *Environ. Technol.*, **20**, 1119 (1999)
111. A.Bermond, G.Varrault. *Environ. Technol.*, **25**, 293 (2004)
112. G.Varrault, Y.Fabre, A.Bermond. *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.*, **46**, 101 (2001)
113. S.Cornu, D.Montagne, P.Conil. *C. R. Geoscience*, **336**, 1007 (2004)
114. П.С.Федотов, М.А.Статкус, Г.И.Цизин. *Журн. аналит. химии*, **62**, 802 (2007)
115. J.R.Bacon, C.M.Davidson. *Analyst*, **133**, 25 (2008)

STATIC AND DYNAMIC METHODS OF FRACTIONATION OF FORMS OF THE ELEMENTS IN SOILS, SILTS AND BOTTOM SEDIMENTS

P.S.Fedotov, B.Ya.Spivakov

*V.I.Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences
19, Ul. Kosyгина, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)938–2054*

Methods and approaches used for fractionation of the forms of elements present in soils, silts and bottom sediments and differing in physicochemical mobility and bioavailability are considered. Comparative analysis of the flow schemes of successive extraction of heavy metal, arsenic, selenium and phosphorus forms is performed. The attention is focussed on flow type fractionation and kinetic aspects of selective leaching.

Bibliography — 115 references.

Received 18th March 2008

Свидетельство о регистрации № 0110235 от 08.02.93 в Министерстве печати и информации Российской Федерации.
Учредители: Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН

Номер набран и сверстан с использованием системы **Advent 3B2 Total Publishing System** на оборудовании, поставленном фирмой «Turpion Ltd».

Подписано к печати с оригинал-макета 02.07.08. Формат 60 × 90 1/8. Печать офсетная.
Усл. п. л. 11.0. Уч.-изд. л. 11.5. Тираж 600 экз. Заказ 1048.

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленных диапозитивов в ППП «Типография «Наука»
121099 Москва, Шубинский пер., 6.
