

УДК 631.41:631.453

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛЕННОСТИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОИДОВ (АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР)

© 2013 г. Ю. Н. Водяницкий

Факультет почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, 1
e-mail: yu.vodyan@mail.ru

Поступила в редакцию 10.03.2011 г.

Опасность многих тяжелых металлов/металлоидов в почве зависит от их окислительного статуса. Проблема определения окисленности решена благодаря использованию методов синхротронного излучения с анализом рентгеновских спектров вблизи края полосы поглощения (XANES). Определение окислительного статуса, особенно важно для ряда опасных тяжелых элементов (мышьяка, сурьмы, селена, хрома, урана, ванадия). Подвижность и опасность каждого из этих элементов зависит от степени окисленности. Подвижность As, Cr, V, Se больше при низкой степени окисленности, а Sb и U – при высокой. Определение степени окисленности мышьяка позволило выявить особенности его закрепления в ризосфере гидрофитов. Знание окисленности хрома и урана используют для их закрепления на геохимических барьерах. Установлена разная степень окисленности ванадия при замещении им железа в гетите. Для агрохимиков особо важно определение окислительного статуса Mn в ризосфере и в фотосинтетическом аппарате растений.

Ключевые слова: мышьяк, сурьма, селен, хром, уран, ванадий, подвижность элементов, геохимические барьеры.

DOI: 10.7868/S0032180X13120113

ВВЕДЕНИЕ

Опасность многих тяжелых металлов/металлоидов в почве зависит от их окислительного статуса. Но определение этого показателя представляет известную трудность. Достаточно сказать, что широко распространенные методы химического фракционирования соединений тяжелых металлов/металлоидов такой информации не дают [14, 84]. Проблема решилась с появлением методов синхротронного излучения, основанных на использовании ускорителей. Эти методы применяют в различных отраслях науки, в том числе в почвоведении [36, 46, 77, 83]. Особенно эффективны синхротроны третьего поколения, в них элементарные частицы ускоряются в магнитном поле, образуя мощное рентгеновское излучение очень высокой яркости и чистоты. Начиная с 80-х годов, хлынул поток информации о состоянии окисленности различных элементов в почве по данным рентгеновского абсорбционного анализа [42, 54, 55].

В настоящее время методы синхротронной радиации позволяют изучать состав твердой фазы в микрообъеме, состояние окисления элементов с переменной валентностью, распределение тяжелых металлов и металлоидов в ненарушенных почвенных образцах и выявление характера их

связи с фазами-носителями. Для этого используется рентгеновская микрофлуоресценция (μ XRF), рентгеновская микродифракция (μ XRD), анализ рентгеновских спектров вблизи края полосы поглощения (XANES) и анализ протяженной тонкой структуры рентгеновского излучения (EXAFS). Эта структурная техника имеет необходимую специализацию: чувствительность к слабоупорядоченным частицам и достаточный предел идентификации форм тяжелых металлов при их содержании больше 100 мг/кг. Особенно рентгеновский синхротронный анализ эффективен при изучении слабоупорядоченных соединений и элементов с низкими кларками, когда использование рентгеновской и электронной дифракции бесполезно. Другое важное преимущество – возможность изучения образцов при их естественной влажности [19]. Это направление активно развивается. В 2010 г. в издательстве Elsevier издан сборник “Синхротронная техника для почв и осадков” в рамках серии “Успехи почвоведения”. В нем подытожены достижения химиков и минералогов в изучении почв и донных осадков методами, основанными на синхротронном излучении [36, 77].

Методы абсорбционного рентгеновского анализа позволяют определить окислительный статус многих химических элементов с переменной

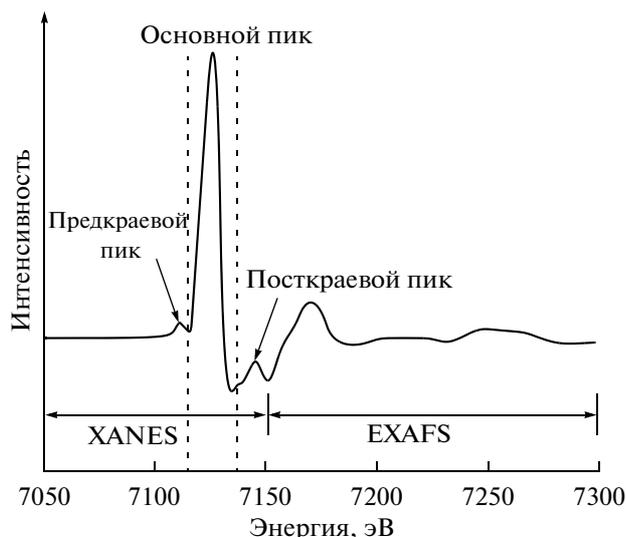


Рис. 1. Первая производная XANES- и EXAFS-спектров Fe-содержащего образца. Полоса рентгеновского поглощения выделена пунктиром. По [48].

валентностью [74]. Исследование окислительного статуса, особенно важно для тех опасных тяжелых элементов, содержание которых возрастает при загрязнении почв. Закрепление на природных и искусственных геохимических барьерах зависит от состояния их окисленности.

Цель обзора: обобщить данные об окислительном статусе мышьяка, сурьмы, селена, урана, ванадия, хрома и марганца в почвах с использованием XANES-спектроскопии.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ МЕТОДОМ XANES-СПЕКТРОСКОПИИ

Анализ рентгеновских спектров вблизи края полосы поглощения (XANES) и анализ протяженной тонкой структуры рентгеновского излучения (EXAFS) основаны на сканировании сигнала в ходе абсорбции с очень малым шагом 0.1 эВ. Это позволяет выявить тонкие особенности структуры соединения, которые не доступны рентгенофлуоресцентному анализу.

Особенности двух видов синхротронного исследования: анализа спектров вблизи края полосы поглощения рентгеновских лучей и анализа протяженной тонкой структуры рентгеновского излучения рассмотрим на примере железа [48]. На первой производной полного спектра выделена пунктиром полоса поглощения рентгеновского излучения для Fe (рис. 1). Основной пик XANES-спектра лежит в пределах полосы поглощения, а два дополнительных — до и после этой полосы. Предкраевой сигнал отражает электронные переходы $1s \rightarrow 3d$ и характеризует окружение

атомов Fe. Так, у тетраэдрически координированного Fe в составе магнетита предкраевой сигнал больше, чем у октаэдрически координированного Fe. Основной сигнал отражает электронное состояние элемента, а посткраевой используется для определения форм элемента. Гидроксиды и оксиды железа (III): ферригидрит $FeOOH \cdot 2Fe_2O_3 \cdot 4H_2O$, лепидокрокит $\gamma FeOOH$, гетит $\alpha FeOOH$, гематит αFe_2O_3 на первой производной XANES-спектра образуют три пика. Предкраевой пик фиксируется при энергии 7111 эВ, основной пик — при 7124, а посткраевой — при 7145. У Fe(II)-минералов: сидерита $FeCO_3$, пирротина FeS и биотита положение основного сигнала на 2–3 эВ ниже, чем у (гидр)оксидов железа (III). Таким образом, исходя из положения пика на энергетической шкале, в почве можно отличать Fe(II)-соединения от (гидр)оксидов железа (III). Состояние окисления элементов предварительно устанавливается в моделях. Затем экспериментальные спектры, обычно включающие элемент в различных стадиях окисления, разлагают на составляющие согласно эталонам, находящимся в базе данных.

Анализ спектров вблизи края полосы поглощения рентгеновских лучей очень эффективен при определении степени окисления тяжелых элементов с переменной валентностью, таких как мышьяк [58, 61], сурьма [57, 79], уран [25, 34, 43], ванадий [45, 77], селен [62, 80, 85, 86], хром [20, 60, 82], марганец [67, 68, 74]. При этом ценность XANES-спектроскопии особенно велика для изучения низкокларковых элементов. Например, в почвах, загрязненных мышьяком, его окислительный статус можно определить не только с помощью XANES-спектроскопии, но и EXAFS-спектроскопии. Но окислительный статус селена, кларк которого в 36 раз ниже, во многих почвах можно определить только с помощью XANES-спектроскопии.

Рассмотрим исследование окислительного статуса мышьяка, сурьмы, урана, ванадия, селена, хрома и марганца в почвах с помощью XANES-спектроскопии.

Мышьяк и формы его окисленности. Содержание мышьяка в земной коре низкое — 1.8 мг/кг [8]. Кларк мышьяка в почвах — 8.7 мг/кг [12], по более ранним данным [26] — 6 мг/кг. В легких почвах содержание мышьяка ниже, чем в тяжелых, поскольку As приурочен к глинистой фракции. Минералов мышьяка много, наиболее распространены сульфиды: реальгар As_4S_4 и аурипигмент As_2S_3 , а также оксид — арсенолит As_2O_3 [8, 55]. Разнообразие минералов объясняет трудность идентификации фаз As в почвах.

Мышьяк относится к высокотоксичным элементам первого класса опасности. Добытый мышьяк включается в промышленные циклы, и затем, благодаря растворению минералов, поступа-

ет в почву и почвенные воды. В Национальном приоритетном списке США опубликована информация о 1000 мест, потенциально опасных для здоровья людей. В этом списке среди неорганических поллютантов As по частоте цитирования занимает второе место после Pb [55]. Важным источником техногенного мышьяка являются As-содержащие отвалы руд. Присутствие As в отходах руды, хранящихся длительное время, создает серьезную опасность для окружающей среды [61].

Подвижность и токсичность мышьяка зависит от его окисленности: As(III) более подвижен и токсичен, чем As(V). Наиболее обычные формы окисленности мышьяка: арсенит (III) и арсенат (V) — четко различаются на XANES-спектрах (рис. 2). При этом вид доминирующей формы зависит от pH и E_H . В водной среде при нейтральном pH арсенат представлен в основном как $H_2AsO_4^-$, а арсенит имеет форму H_3AsO_3 [29]. Подвижность As-минералов контролируется редокс режимом. Во время увлажнения почвы восстановительные условия способствуют миграции As за счет прямой редукции As(V) в As(III) или за счет восстановления его носителя Fe(III) с последующей редукцией высвободившегося As(V). Редукция As(V) в As(III) превращает металлоид в более токсичную и подвижную форму, сильно ухудшая качество воды [37].

Подробно изучали окислительное состояние мышьяка в донном осадке ручья Милл Крик, р-н Кобальт, Канада по данным XANES-спектроскопии [20]. В высушенном осадке до начала его увлажнения мышьяк имел высшую степень окисленности (V). Это характерно для таких минералов, как Са-арсенат, скородит, As_2O_5 , а также As(V), адсорбированного на гидроксидах железа. Через 30 суток редукции с участием глюкозы его окисленность уменьшилась до (-I), что отвечает осадку в естественном состоянии, As(-I) входил в состав саффролита и глаукодота. В реокисленном осадке у мышьяка окисленность (III), что соответствует оксиду As_2O_3 [20].

Очень эффективным оказались синхротронные исследования частиц мышьяка, образующихся на поверхности корней водных растений гидрофитов, в загрязненных переувлажненных почвах [25, 40, 88]. Благодаря поступлению кислорода в корни гидрофитов в зоне ризосферы образуется локальный окислительный барьер, на котором осаждаются железо и мышьяк, что препятствует их поступлению в растения.

Синхротронные исследования находят применение при разработке рекомендаций в практике искусственного закрепления мышьяка в загрязненных почвах [58, 66].

Сурьма и формы ее окисленности. Сурьма Sb, как и мышьяк, относится к ме-

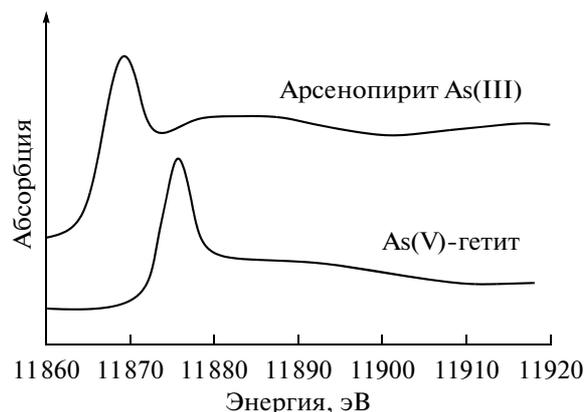


Рис. 2. XANES-спектры поглощения мышьяка в составе As-гетита и арсенопирита. По [61].

таллоидам. Кларк сурьмы в земной коре всего 0.2 мг/кг [8]. Число ее минералов велико, среди них доминируют халькогениды. Главный рудный минерал — антимонит Sb_2S_3 [11]. По современным данным, кларк Sb в почвах менее 1 мг/кг [33]. Трудность идентификации фаз сурьмы в почвах связана как с разнообразием ее минералов, так и с малой их концентрацией.

Существуют природные сурьмяные геохимические провинции, среди них выделяется Ферганская долина в Узбекистане [11]. Содержание Sb в почве и воде возрастает вблизи сурьмяных рудников и в местах антропогенного воздействия. Сурьма рассматривается как опасный поллютант в США и Европейском Союзе [50, 57]. По своей токсичности, распространенности и способности накапливаться она входит в первую десятку наиболее опасных загрязнителей биосферы [1, 32].

Геохимия сурьмы изучена очень слабо, в современном учебнике “Химия почв” о сурьме в почвах не сказано ничего [16]. Не удивительно, что наблюдается разноречивость в оценке ее подвижности. Исходя из общих химических соображений, сурьму относят к слабоподвижным анионогенным водным мигрантам, в одну группу с нетоксичными элементами Si, P, Ge, а также с As [17]. Однако Добровольский [9] получил для Sb очень высокий коэффициент водной миграции $K_v = 41.5$. Он попадает в одну группу с высокотоксичными подвижными элементами Hg, Se, Cd. У мышьяка подвижность меньше ($K_v = 9$), и он относится к группе менее токсичных элементов Mo, Zn, Cu [9]. Все же остается открытым вопрос, почему подвижность сурьмы более, чем в 4 раза выше подвижности мышьяка? Химики, сравнивая два металлоида As и Sb, подчеркивают более сильные металлические свойства сурьмы [8]. Это наводит на мысль о причине различия в геохимии двух металлоидов в зоне гипергенеза. Определение окислительного статуса As и Sb с помощью синхро-

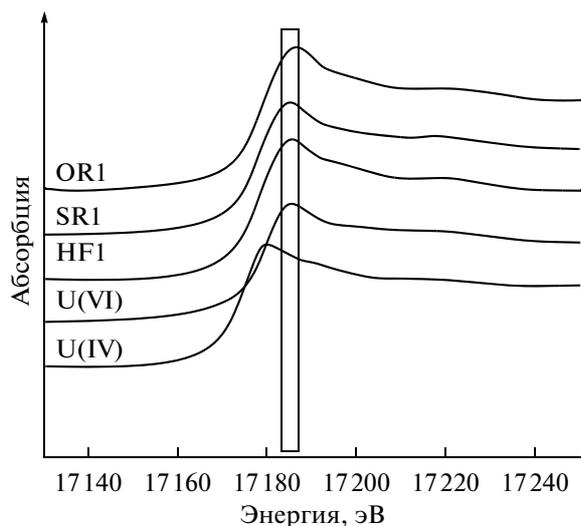


Рис. 3. XANES-спектры поглощения урана в составе эталонов: UO_2 и $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а также спектры U в загрязненных почвах из Оак Ридж (OR), шт. Теннесси, из Хенфорда (HF1) вблизи атомной станции, шт. Вашингтон, из Саванна Ривер (SR), шт. Ю. Каролина. По [25].

тронного рентгеновского анализа позволило выявить существенное различие в геохимии этих двух металлоидов.

Токсичность сурьмы зависит от ее подвижности в почве. В окисленных водах Sb(V) формирует катионогенные комплексы Sb(OH)_6^+ , которые образуют неустойчивые осадки Sb_2O_5 [32]. В сильно восстановительной среде сурьма (III) образует устойчивую гидроокись Sb(OH)_3 [50]. В высокой подвижности Sb(V) кроется коренное отличие катионогенной сурьмы от анионогенного мышьяка, который подвижен при низшей степени окисленности.

Сурьма может существовать в четырех окислительных состояниях (–III; 0; III и V). Поведение сурьмы требует определения форм ее окисленности. Окислительный статус Sb определяли в почвах, загрязненных отходами рудника Ичинокава, Япония [57]. Кроме того, в лаборатории образцы почв инкубировали с водой при разной влажности, чтобы выявить влияние редокс потенциала E_H на окислительный статус As. XANES-анализ позволяет четко различать частицы Sb(III) и Sb(V) . В исходных почвенных образцах доминирует Sb(V) . Она сохранилась и после увлажнения почвы. Таким образом, подвижная форма Sb(V) устойчива в широком интервале E_H .

В почвах, обогащенных (гидр)оксидами железа, окислительное состояние сурьмы изменяется. Обычно доминирует Sb(V) , тогда как Sb(III) в окислительных условиях обнаруживается в низких концентрациях [33]. Это может быть резуль-

татом окисления Sb(III) гидроксидами железа и высвобождения Sb(V) , особенно вероятного в карбонатных почвах [50]. По данным EXAFS-спектроскопии частицы сурьмы в почве не были представлены Sb(III) , а только частицами Sb(0) или Sb(V) , связанными с гидроксидами железа, преимущественно с гетитом [71].

Исследования почв, загрязненных Sb и Sb_2O_3 при выбросе плавильных заводов, также показали, что здесь идут окислительные процессы. В них техногенные формы восстановленной сурьмы переходят в самую окисленную и подвижную форму Sb(V) [80]. Это затрудняет ремедиацию почв, загрязненных сурьмой.

Уран и формы его окисленности. Уран занимает 47-е место среди элементов земной коры (2.3 мг/кг) [8]. В почвах мира содержание урана варьирует от 0.7 до 10.7 мг/кг [12]. Содержание урана в почвах урановых провинций заметно больше, чем в обедненных [13]. Так, в Иссик-Кульской депрессии оно составляет 5.8–10.7, а в Курьской синеклизе только 0.5–0.8 мг U/кг. При изучении содержания урана в почвах США установлено, что различия связаны не столько с типом почв, сколько с гранулометрическим составом: в легких почвах его количество уменьшается до 0.3 мг/кг, в тяжелых – возрастает до 10.7 мг/кг [3]. Очень высокие концентрации до 100 мг U/кг связывают с техногенным загрязнением почв. В среднем в почвах Великобритании содержится 2.6, Канады – 1.2, Польши – 0.79, Индии – 11 мг U/кг. Среднее содержание урана в почвах стран умеренного пояса составляет 2 ± 1.5 мг/кг [3].

У урана переменная валентность, основные степени окисленности +4 и +6. Это определяет его чувствительность к редокс условиям среды. В окислительных условиях уранил UO_2^{2+} образует высокоподвижные соединения [17]. В восстановительной среде U^{4+} окисляется до стабильного оксида уранинита UO_2 . Этим определяется различное поведение урана в почвах.

Поскольку поведение урана принципиально различно в зависимости от степени окисления, то установление его валентности в ненарушенном образце представляет важнейшую задачу. На XANES-спектрах показывают сигналы U(VI) и U(IV), полученные от сдвига энергии (E) относительно $E_0 = 17166$ эВ, стандартной энергии L_{III} линии урана. Благодаря высокой чувствительности синхротронной техники, различие в положениях спектров U(VI) и U(IV) весьма значительны и легко поддается дешифровке. На рис. 3 показаны XANES-спектры U(IV) в составе UO_2 и U(VI) в составе $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Они сопоставляются со спектрами урана в загрязненных почвах на территории США [25]. Как видно, положение максимумов U(VI) и U(IV) на энергетической шкале

ощутимо различается, энергия абсорбции U(VI) больше, чем U(IV). В почвенных образцах уран находится в опасном, окисленном состоянии.

Один из путей закрепления урана в водонасыщенных слоях почвы – химическая редукция U(VI) за счет Fe(II) при участии диссимилирующих металлредуцирующих бактерий [34, 38]. Эти бактерии, восстанавливая (гидр)оксиды железа, насыщают водный раствор Fe(II), которое восстанавливая U(VI), способствуют выпадению его в осадок. Изучение этого сложного процесса невозможно без применения XANES-спектроскопии. Установлено, что в водной среде реакция Fe(II) с U(VI) катализируется на поверхности частиц твердой фазы [34, 43]. Поскольку почвенные частицы покрыты оболочкой из органических соединений, то исследователи обращают внимание на изучение роли органических лигандов в процессе восстановления U(VI) за счет окисления Fe(II). В модельных опытах использовали синтетические коллоидные микросферы с поверхностными карбоксильными функциональными группами [27]. Применение XANES-спектроскопии выявило следующие особенности. В системе U + Fe + карбоксил реакция сильно зависит от pH. При pH 7.5 карбоксилы ингибируют способность Fe(II) восстанавливать U(VI). Но при pH 8.4 данная реакция ускоряется. Таким образом, применение XANES-спектроскопии оказывается очень эффективным инструментом при изучении как окислительного состояния урана, так и реакций, протекающих с его участием.

Ванадий и формы его окисленности. Ванадий занимает 19-е место среди элементов земной коры (136 мг/кг) [8]. В почвах он ассоциирован с оксидами железа и титана, обычно унаследованными от материнской породы. Его содержание зависит от состава материнских пород, много ванадия в сланцах и глинах. В загрязненных почвах значительная доля ванадия техногенного происхождения. В золе верховых торфов, загрязненных нефтью в Западной Сибири, содержание ванадия достигает 2000 мг/кг, что в 20 раз превышает его фоновые значения [7].

В основном комплексы ванадия анионные, но в кислой среде они электронейтральные и катионные. У ванадия переменная окисленность: от +2 до +5, основная окисленность +5. В автоморфных почвах в окислительной среде ванадий (V) мигрирует вглубь и осаждается на окислительном барьере.

В почвенных оксидах железа обычно какая-то часть Fe³⁺ замещается другими металлами, в том числе ванадием, что определяет геохимическую общность металлов [77]. Особенно это относится к двум стабильным формам гидроксидов: гетиту αFeOOH и монтрозиту αVOOH . Последний, как

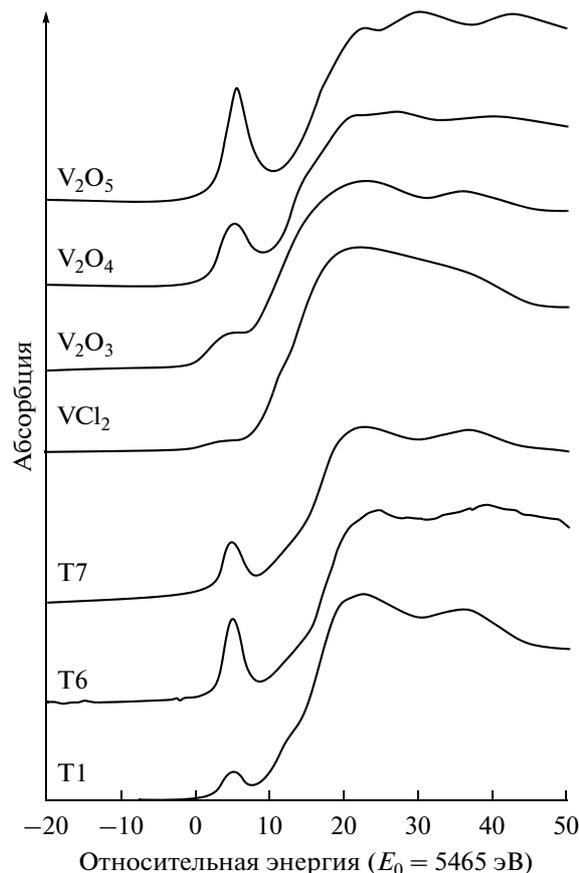


Рис. 4. XANES-спектры поглощения ванадия в составе эталонных соединений с разной степенью валентности, а также в составе V-гетита с разной степенью замещения железа ванадием (образцы T1, T6 и T7). По [45].

первичный гидроксид, встречается в качестве тонкозернистых частиц в песчаниках [15].

Каур с соавт. при разных температурах синтезировали V-замещенный гетит и изучили его свойства с помощью XANES-спектроскопии [45]. Замещение ванадия в гетите варьирует от 0.7 до 13.3 моль % и обратно пропорционально температуре синтеза гетита, с максимумом при 5°C. На рис. 4 представлены XANES-спектры V-замещенного гетита и эталонных соединений ванадия с разной степенью окисленности. У эталонов по мере уменьшения окисленности ванадия положение пика относительно $E_0 = 5465$ эВ снижается, а сам пик (величина нормализованной абсорбции) заметно уменьшается. XANES-анализ образцов гетита с разной степенью замещения ванадием показывает следующее. Образец V-гетита (T1) с максимальным содержанием V = 13.3 моль % имеет окисленность V(III), а по мере уменьшения в гетите доли ванадия, его окисленность возрастает до V(V) у образцов T6 и T7, содержащих всего 0.8–0.7 моль % V. Таким образом, выявлены сте-

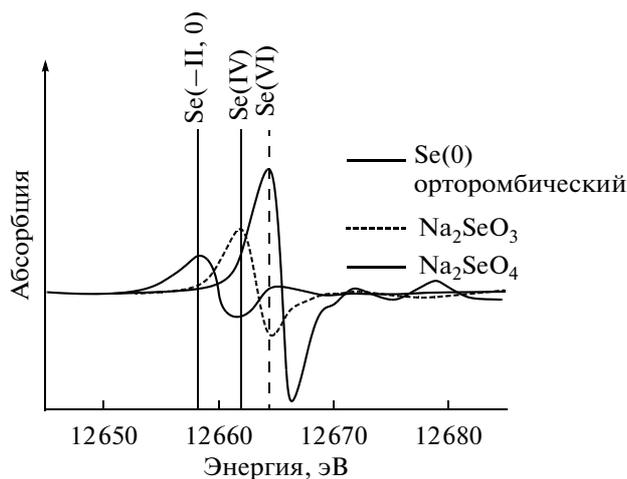


Рис. 5. Микро-XANES-спектры стандартных Se-содержащих образцов. По [69].

пени окисленности ванадия в составе одного из самых распространенных гидроксидов железа — гетита.

Селен и формы его окисленности. Селен занимает 66-е место среди элементов земной коры (0.05 мг/кг) [8]. Среди его минералов доминируют халькогениды, включая 69 селенидов, которые во многом подобны сульфидам. Кларк селена в почвах почв США оценивается в 0.36 мг/кг [10]. Из-за низкого содержания изучение фаз селена в почвах вызывает проблемы.

Некоторые почвы содержат значительный избыток селена: в Узбекистане — в зоне ртутно-сурьмяных месторождений, в России — в Туве и на Чукотке [11]. Селен сильно накапливается в почвах западной части США, где он входит в состав пиритов. Когда эти почвы на сланцах орошаются для нужд сельского хозяйства, литогенный селен становится подвижным и транспортируется с дренажной водой в водоемы, где концентрируется во влаголюбивых растениях и животных, достигая уровня 3000 мг/кг. Такая проблема стоит в девяти западных штатах США на площади 1.5 млн акров. Гибель домашнего скота в зоне Западной фосфатной залежи в штатах Айдахо, Юта и Вайоминг, США связывают с высоким уровнем содержания Se в воде и растениях [69]. При добыче фосфатов пустую породу с низким содержанием фосфора складывают на поверхности в виде отвалов. В таком отвале, содержащем сланцы, повышен уровень редуцированного селена в виде Se(-II) и Se(0) [70]. При выветривании сланцев редуцированные фазы селена окисляются до Se(IV) и Se(VI), которые более растворимы, биологически доступны и подвижны, чем редуцированные формы.

Применяемая традиционная последовательная химическая экстракция соединений селена не дает представления о его окислительном статусе

в почвах [85]. Но рентгеновская абсорбционная спектроскопия позволяет идентифицировать частицы Se без разрушения почвы [55, 62, 85, 86].

Изучали частицы Se в почве на рекультивированном отвале рудника в районе Западной фосфатной залежи в США. Почва образовалась на сланцах, содержащих сульванит — сульфид меди с высокой концентрацией Se. Использовали микроскопическую разновидность XANES-спектроскопии и микрорентгеновское картирование содержания Se в образце. Валовое содержание селена в поверхностном слое составляло 14 (образец S1) и 26 мг/кг (S3), а на глубине 21–49 см (S2) достигало 70 мг/кг. На XANES-спектрах (рис. 5) четко различается селен в разных степенях окисления: Se(-II, 0); Se(IV) и Se(VI), хотя различить Se(-II) и Se(0) пока не удается [69].

Селен рассеян в почве крайне неравномерно, даже в микромасштабе. В обогащенных зонах его содержание положительно коррелировало с Fe, Mn, Cu, Zn, Ni. Микроскопической XANES-анализ провели в 16 точках с разной степенью обогащенности селеном, что предварительно было выявлено с помощью микрорентгеновского картирования трех образцов почвы [70]. В отдельных точках почвенной матрицы селен находился в разных степенях окисления, соотношении трех форм его окисленности сильно варьировало. Разделение по степени окисления позволяет построить тройную диаграмму форм селена: условно элементарного Se(-II, 0), селенита Se(IV) и селената Se(VI) (рис. 6). Варьирование форм Se наглядно показано на тройной диаграмме, которая отражает изменчивость редокс условий в микрообъеме почвы. Селенат Se(VI) преобладал только в одной точке. Селениды и элементный селен доминировали в 7 из 16 точках. В остальных восьми точках селен главным образом был в виде (IV) и (VI) с небольшой долей (-II, 0). Селен(-II, 0) рассматривается как унаследованная форма — металлургические и органические селениды присутствуют в сланцах материнской породы. Селенит Se(IV) и селенат Se(VI) — самые подвижные формы в окружающей среде — образуются за счет выветривания и окисления селенидов металлов [69].

Из-за анионогенной формы Se испытывает конкуренцию за сорбционные места со стороны других анионов. В силу конкуренции прочнозакрепленные анионы: фосфаты и органические кислоты — заставляют частицы селена перейти в водную фазу, обеспечивая подвижность селенита в окружающей среде [31, 41].

Хром и формы его окисленности. Кларк хрома в земной коре относительно высокий — 122 мг/кг [8]. Число минералов (54) — низкое, наибольшее число его минералов относится к классу оксидов, среди них 15 хромитов. Хромиты

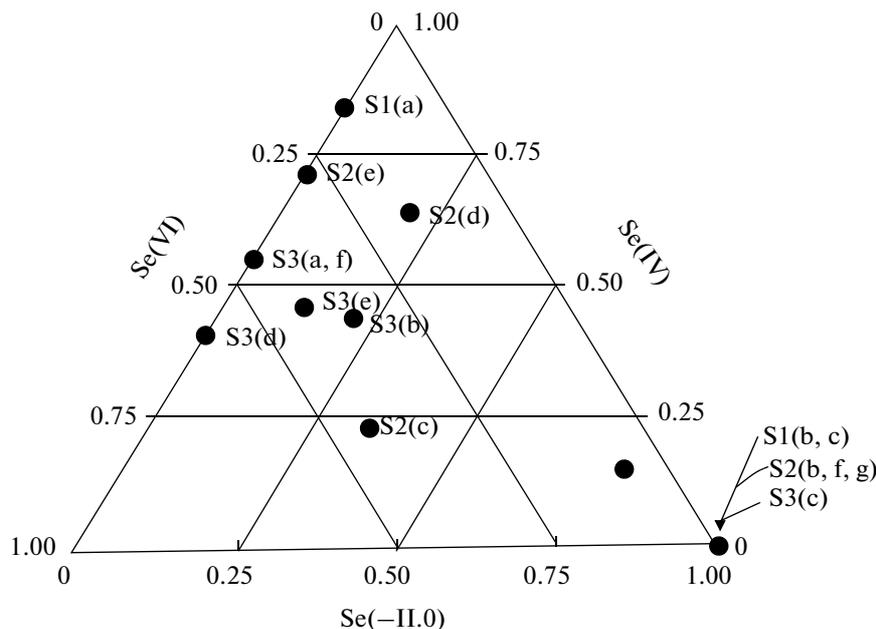


Рис. 6. Терциарная диаграмма соединений с разной степенью окисления селена. Точками отмечено соотношение форм селена в разных местах почвы на рекультивированном отвале рудника в районе Западной фосфатной залежи в США. Пояснение в тексте. По [69].

служат фазой-носителей менее распространенных тяжелых металлов: ванадия и кобальта [11].

Кларк хрома в почвах мира составляет 70 мг Cr/kg [26]. Некоторые региональные кларки сильно отличаются от общемирового. Кларк для почв США – всего 40 мг/kg [10]. Это обстоятельство указывает на важность изучения местного фона для хрома.

Глобальное поступление антропогенного хрома в окружающую среду оценивается величиной $\sim 2630 \times 10^3$ т Cr/год [44]. В США хром занимает третье место среди поллютантов по распространенности в местах захоронения отходов и второе, после Pb, среди неорганических соединений [39]. Значительное количество хрома поступает из неочищенных промышленных стоков. Это установлено нами в аллювиальных почвах Перми [4]. Гидрогенное загрязнение почв хромом очень локально, но при этом может достигать высоких концентраций.

Знание окислительного статуса хрома совершенно необходимо для оценки его подвижности и опасности в почве: Cr(VI) подвижен и опасен, тогда как Cr(IV) образует малорастворимые осадки. Изучение частиц хрома в почвах методом рентгеновской абсорбции оказалось очень продуктивным. Были выявлены подвижные Cr(III)-органические соединения, а также минералы с разной окисленностью хрома [28, 90].

Для создания искусственных геохимических барьеров в почвах, загрязненных хромом, используют различные минеральные редуцтанты [22, 23]. Среди них первое место занимает железо, в

связи с этим подробно изучают действие Fe^0 , а также Fe(II)-минералов (пирита FeS_2 и Fe(II)-филлосиликатов) в качестве восстановителей Cr(VI) [47].

Как видно из рис. 7, степень окисления Cr четко различается на энергетической шкале XANES-спектра. Минимальная энергия поглощения Cr(0) составляет 5989 эВ, а максимальная энергия

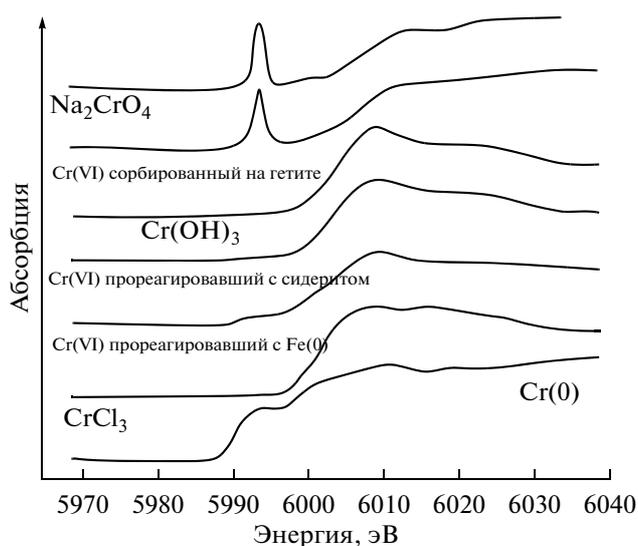


Рис. 7. XANES-спектры Cr-содержащих моделей. По [90].

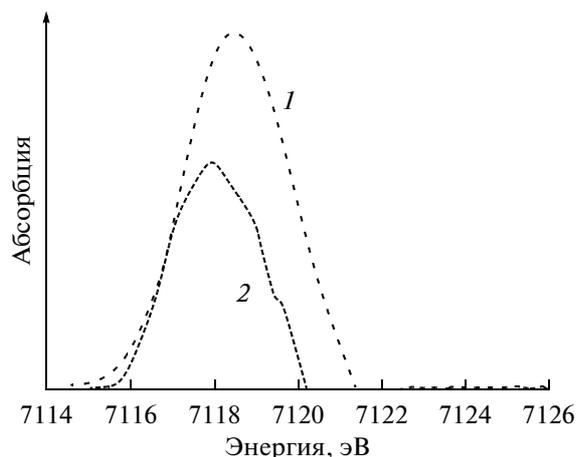


Рис. 8. XANES-спектры Fe в зонах пирита с высоким (1) и низким (2) содержанием сорбированного хрома. По [59].

6003.2–6004.3 эВ — характерна для Cr(III). Четко выделяется также положение Cr(VI) [90].

Влияние соединений железа на восстановление Cr(VI) изучено Wilkin et al. [90]. Fe-минералы: элементарное железо, макинавит (никельсодержащий сульфид железа), сидерит FeCO_3 и карбонатный грин раст сильно редуцировали Cr(VI) до Cr(IV), что видно по сдвигу максимума в сторону высоких энергий. Железу (III) в составе гетита αFeOOH на XANES-спектр сорбированного Cr(VI) не повлияло.

Из-за особой важности действие различных Fe-минералов на восстановление Cr(VI) изучено многими авторами [59, 60, 93]. Приведем данные о взаимодействии пирита FeS_2 с Cr(VI). На рис. 8 видно, что восстановление Cr(VI) пиритом до Cr(IV) в водном растворе сопровождается окислением Fe(II) до Fe(III) в зоне пирита, обогащенной сорбированным хромом. Максимумы пиков приходятся на разные значения энергии. Окисление Fe(II) пирита до Fe(III) следует из сдвига абсорбционной линии в сторону высоких энергий [60].

Марганец и формы его окисленности. Несмотря на высокий кларк Mn в земной коре — 1060 мг/кг [8], оксиды марганца в почвах изучены слабо из-за низкой окристаллизованности [2, 5, 6]. Между тем, в почвах они выполняют важные функции. Оксиды Mn участвуют в гумусообразовании, окисляя фенолы и хиноны, а также катализируя реакции полимеризации многих органических соединений [75, 76, 78, 87]. Оксиды марганца фиксируют в своей решетке тяжелые металлы — манганофилы: Co, Ni, Zn и др. [53]. Оксиды марганца химически активны: они окисляют Se(IV) до Se(VI), Cr(III) до Cr(VI), As(III) до As(V). Все эти процессы сопровождаются изменением окисленности Mn.

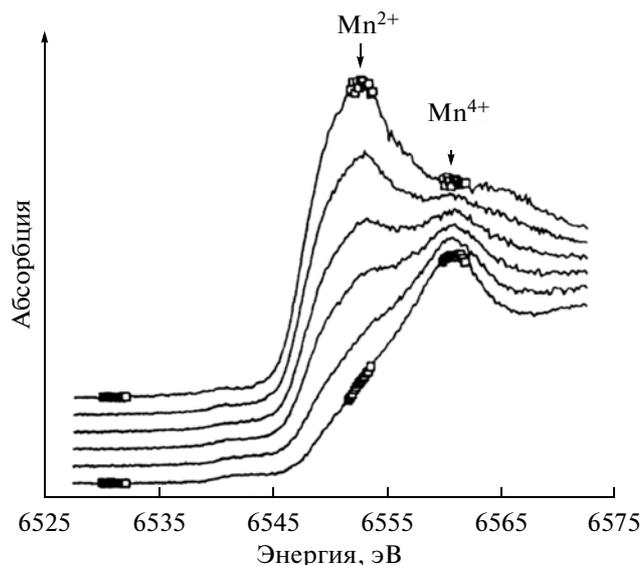


Рис. 9. XANES-спектры Mn в составе смеси, содержащей 1000 мг Mn/кг и переменной молярной долей Mn^{2+} 1.0; 0.8; 0.6; 0.4; 0.2 и 0, показаны сверху вниз. По [74].

Идентификация в почвах минералов марганца сопряжена с рядом трудностей. Традиционная рентгенодифрактометрия оказывается бесполезной, так как слабоупорядоченные оксиды марганца рентгеноаморфны. Более эффективно изучение минералов марганца с помощью микрофракции электронов [2, 18], однако и она не позволяет определить окислительный статус Mn. Многие оксиды марганца гидратированы, и высушивание почвенного образца влияет на их структуру: при высушивании Mn^{2+} окисляется до Mn^{3+} и Mn^{4+} [67, 68, 74]. Идентификации оксидов марганца стала возможной с использованием XANES- и EXAFS-спектроскопии [52, 53, 55, 74]. Для агрохимиков особое значение приобрела возможность определять окислительный статус марганца в ризосфере растений [73] и фотосинтетическом аппарате [64, 72, 92].

Положение Mn(0) на энергетической шкале XANES-спектра соответствует 6550 эВ, более высокое состояние окисленности отвечает большей энергии. Исходя из этого, в почвах определяют содержание Mn(II) и Mn(IV). В одном из опытов была приготовлена смесь, включающая $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (с Mn^{2+}) и бернессит $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (с Mn^{4+}), содержащая в сумме 1000 мг Mn/кг и переменной молярной долей Mn^{2+} 1.0, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2 и 0 [74]. Разбавителем служил корунд $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$. XANES-спектры марганца в составе смеси показаны на рис. 9.

Благодаря высокой окислительной способности (гидр)оксиды марганца участвуют в окислении многих органических соединений, в том чис-

ле опасных ксенобиотиков. К их числу относятся ароматические соединения, включая амины. Последние поступают в окружающую среду при производстве красителей, пестицидов, гербицидов, газификации угля, добыче нефти [51]. В связи с этим изучалось участие (гидр)оксидов марганца в окислении и полимеризации ароматических аминов, что нейтрализует их опасность. Всего изучали три амина: анилин, α -нафтиламин и ρ -метоксианилин. С помощью XANES-спектроскопии исследовали участие (гидр)оксидов марганца в окислении и полимеризации ароматических аминов. В ходе их окисления окислительное состояние марганца в почве заметно изменялось. Степень восстановления марганца согласовывалась с необратимой сорбцией и образованием больших полимеров из α -нафтиламина и ρ -метоксианилина [51]. Таким образом, определение степени окисленности марганца оказывается важным средством контроля ремедиации почв, загрязненных ароматическими ксенобиотиками.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Опасность многих тяжелых металлов/металлоидов в почве зависит от их окислительного статуса. Окисленность влияет на закрепление тяжелых элементов на природных и искусственных геохимических барьерах. Но определение этого показателя представляет известную трудность. Проблема решается благодаря использованию методов синхротронной радиации путем анализа рентгеновских спектров вблизи полосы поглощения (XANES). Этот метод позволяет изучать образцы при естественной влажности.

Определение окислительного статуса, особенно важно для ряда опасных тяжелых элементов (мышьяка, сурьмы, урана, ванадия, селена, хрома), содержание которых увеличивается при загрязнении почв. Подвижность и опасность каждого из этих элементов зависит от степени его окисленности. Подвижность As, Cr, V, Se выше при низкой степени окисленности, Sb и U — при высокой.

Отличие катионогенной Sb от анионогенного As, который подвижен при низшей степени окисленности, связано с высокой подвижностью Sb(V). Сильное варьирование форм окисленности селена Se(-II, 0), Se(IV) и Se(VI) наблюдается даже в пределах микромасштаба, что говорит о роли микроредокс условий на соотношение форм Se. Знание окисленности Cr и U используют для их закрепления на геохимических барьерах: хрома на окислительном, а урана — на восстановительном.

Для агрохимиков важно знать окислительный статус марганца в ризосфере и фотосинтетическом аппарате растений. Определение степени

окисленности марганца оказывается важным для контроля ремедиации почв, загрязненных ароматическими ксенобиотиками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Витковская С.Е., Дричко В.Ф.* Сурьма в окружающей среде // *Агрохимия*. 1998. № 6. С. 86–90.
2. *Водяницкий Ю.Н.* Оксиды марганца в почвах. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2005. 95 с.
3. *Водяницкий Ю.Н.* Химические аспекты поведения урана в почвах (обзор литературы) // *Почвоведение*. 2011. № 8. С. 940–952.
4. *Водяницкий Ю.Н., Васильев А.А., Власов М.Н.* Гидрогенное загрязнение тяжелыми металлами аллювиальных почв г. Пермь // *Почвоведение*. 2008. № 11. С. 1399–1408.
5. *Водяницкий Ю.Н., Васильев А.А., Лесовая С.Н., Сатаев Э.Ф., Сивцов А.В.* Образование оксидов марганца в почвах // *Почвоведение*. 2004. № 6. С. 663–675.
6. *Водяницкий Ю.Н., Горшков А.И., Сивцов А.В.* Особенности оксидогенеза марганца в почвах Русской равнины // *Почвоведение*. 2002. № 10. С. 1171–1180.
7. *Водяницкий Ю.Н., Савичев А.Т., Трофимов С.Я., Шишконокова Е.А.* Накопление тяжелых металлов в загрязненных нефтью торфяных почвах // *Почвоведение*. 2012. № 10. С. 1109–1114.
8. *Гринвуд Н., Эрншо А.* Химия элементов. М.: Бинном, 2008. Т. 1. 607 с. Т. 2. 670 с.
9. *Добровольский В.В.* География микроэлементов. Глобальное рассеяние. М.: Мысль, 1983. 270 С.
10. *Добровольский В.В.* Основы биогеохимии. М.: ACADEMIA, 2003. 397 С.
11. *Иванов В.В.* Экологическая геохимия элементов. М.: Недра-Экология, 1994–1997. Кн. 1–6.
12. *Кабата-Пендиас А., Пендиас Х.* Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 439 с.
13. *Ковальский В.В.* Геохимическая экология. М.: Наука, 1974.
14. *Ладонин Д.В.* Соединения тяжелых металлов в почвах — проблемы и методы изучения // *Почвоведение*. 2002. № 6. С. 682–692.
15. *Минералогическая энциклопедия* / Под ред. К. Фрей. Л.: Недра, 1985. 512 с.
16. *Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Суханова Н.И.* Химия почв. М.: Высшая школа, 2005. 558 с.
17. *Перельман А.И., Касимов Н.С.* Геохимия ландшафта. М.: Астрель-2000, 1999. 768 с.
18. *Чухров Ф.В., Горшков А.И., Дриц В.А.* Гипергенные окислы марганца. М.: Наука, 1989. 208 с.
19. *Bargar J.R., Tebo B.M., Villinski J.E.* In situ characterization of Mn(II) oxidation by spores of the marine bacillus sp. *Strain Sg-1* // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2000. V. 64. P. 2775–2778.
20. *Beauchemin S., Kwong Y.T.J.* Impact of redox conditions on arsenic mobilization from tailings in a wetland with neutral drainage // *Environ. Sci. Technol.* 2006. V. 40. P. 6297–6303.

21. *Belzile N., Chen Y.W., Wang Z.J.* Oxidation of antimony(III) by amorphous and manganese oxyhydroxides // *Chem. Geol.* 2001. V. 174. P. 379–387.
22. *Blowes D.W., Ptacek C.J., Benner S.G., McRae C.W.T., Bennet T.A., Puls R.W.J.* Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers // *Contam. Hydrol.* 2000. V. 45. P. 123–137.
23. *Blowes D.W., Ptacek C.J., Jambor J.L.* In situ remediation of Cr(VI)-contaminated groundwater using permeable reactive walls: laboratory studies // *Environ. Sci. Technol.* 1997. V. 31. P. 3348–3357.
24. *Blute N.K., Branander D.J., Hemond H.F., Sutton S.R., Nrwville M.G., Rivers M.L.* Arsenic sequestration by ferric iron plaque on cattail roots // *Environ. Sci. Technol.* 2004. V. 38. P. 6074–6077.
25. *Bostic B.C., Fendorf S., Barnett M.O., Jardine P.M., Brooks S.C.* Uranyl surface complexes formed on sub-surface media from DOE facilities // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2002. V. 66. P. 99–108.
26. *Bowen H. J. M.* Environmental chemistry of elements. N.Y.: Acad. Press, 1979. 333 p.
27. *Boyanow M.I., O'Loughlin E.J., Roden E.E., Fein J.B., Kemner K.M.* Adsorption of Fe(II) and U(VI) to carboxyl-functionalized microspheres: The influence of speciation on uranyl reduction studied by titration and XAFS // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2007. V. 71. P. 1898–1912.
28. *Charlet L., Manceau A.* In situ characterization of heavy metal surface reactions: The chromium case // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 1992. V. 46. P. 97–108.
29. *Cullen W.R., Reomer K.J.* Arsenic speciation in the environment // *Chem. Rev.* 1989. V. 89. P. 713–764.
30. *Davies S.H.R., Morgan J.J.* Manganese(II) oxidation-kinetics on metal-oxide surfaces // *J. Colloid Interface Sci.* 1989. V. 129. P. 63–77.
31. *Dhillon K.S., Dhillon S.K.* Distribution and management of seleniferous soils // *Adv. Agron.* 2003. V. 79. P. 119–184.
32. *Filliela M., Belzile N., Chen Y.W.* Antimony in the environment: a review focused on natural waters. I. Occurrence // *Earth Sci. Rev.* 2002. V. 57. P. 125–176.
33. *Filliela M., Belzile N., Chen Y.W.* Antimony in the environment: a review focused on natural waters. II. Relevant solution chemistry // *Earth Sci. Rev.* 2002. V. 59. P. 265–285.
34. *Fredrickson G.K., Zachara J.M., Kennedy D.W., Duff M.C., Gorby Y.A., Li S.-M., Krupka K.N.* Reduction of U(VI) in goethite (α -FeOOH) suspensions by dissimilatory metal-reducing bacterium // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2000. V. 64. P. 3085–3098.
35. *Friedl G.F., Wehrli B., Manceau A.* Solid phases in the cycling of manganese in eutrophic lakes: New insights from EXAFS spectroscopy // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1997. V. 61. P. 275–290.
36. *Ginder-Vogel M., Sparks D.L.* The impacts of x-ray absorption spectroscopy on understanding soil processes and reaction mechanisms // *Synchrotron-based techniques in soils and sediments* / Eds. B. Singh, M. Grafe. *Developments in Soil Sci.* 2010. V. 34. P. 1–26.
37. *Goldberg S., Glaubig R.A.* Anion sorption on a calcareous, montmorillonitic soil-arsenic // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1988. V. 52. P. 1297–1300.
38. *Gorby Y.A., Lovley D.R.* Enzymatic uranium precipitation // *Environ. Sci. Technol.* 1992. V. 26. P. 205–207.
39. *Hansel C. M., Benner S.G., Neiss J., Dohnalkova A., Kukkadapu R.K., Fendorf S.* Secondary mineralization pathways induced by dissimilatory iron reduction of ferrihydrite under advective flow // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2003. V. 67. P. 2977–2992.
40. *Hansel C. M., Fendorf S., LaForce M.J., Sutton S.* Spatial and temporal associations of As and Fe species on aquatic plant roots // *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. P. 1988–1994.
41. *Jackson B.P., Miller W.P.* Effectiveness of phosphate and hydroxide for desorption of arsenic and selenium species from iron oxides // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2000. V. 64. P. 1616–1622.
42. *Jain A., Loeppert R.H.* Effect of competing anions on the adsorption of arsenate and arsenite by ferrihydrite // *J. Env. Qual.* 2004. V. 29. P. 1422–1430.
43. *Jeon B.H., Dempsey B.A., Burgos W.D., Barnett M.O., Roden E.E.* Chemical reduction of U(VI) by Fe(II) at the solid-water interface using natural and synthetic Fe(III) oxides // *Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 39. P. 5642–5649.
44. *Johnson J., Schewel L., Graedel T.E.* The contemporary anthropogenic chromium cycle // *Environ. Sci. Technol.* 2006. V. 40. P. 7060–7069.
45. *Kaur N., Singh B., Kennedy B.J., Grafe M.* The preparation and characterization of vanadium-substituted goethite: The importance of temperature // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2009. V. 73. P. 582–593.
46. *Koningsberger D.C., Prins R.* X-ray absorption. Principles, applications, techniques of EXAFS, SEAFS and XANES. N.Y.: John Wiley & Sons, 1988.
47. *Lack J.G., Chaudhuri S.K., Kelly S.D., Kemner K.M., O'Conner S.M., Coates J.D.* Immobilization of radionuclides and heavy metals through anaerobic bio-oxidation of Fe(II) // *Appl. Environ. Microbiol.* 2002. V. 68. P. 2704–2710.
48. *La Force M.J., Fendorf S.* Solid-phase iron characterization during common selective sequential extraction // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2000. V. 64. P. 1608–1615.
49. *Leuz A.-K., Johnson C.A.* Oxidation of Sb(III) to Sb(V) by O₂ and H₂O₂ in aqueous solutions // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2005. V. 69. P. 1165–1172.
50. *Leuz A.-K., Monch H., Johnson C.A.* Sorption of Sb(III) and Sb(V) to goethite: Influence on Sb(III) oxidation and mobilization // *Environ. Sci. Technol.* 2006. V. 40. P. 7277–7282.
51. *Li H., Lee L.S., Schulze D.G., Guest C.A.* Role soil manganese in oxidation of aromatic amines // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. P. 2686–2693.
52. *Manceau A., Combes J.M.* Structure of Mn and Fe oxides and oxyhydroxides: A topological approach by EXAFS // *Phys. Chem. Miner.* 1988. V. 15. P. 283–295.
53. *Manceau A., Gorshkov A.I., Drits V.A.* Structural chemistry of Mn, Fe, Co and Ni in manganese hydrous oxides: Part I. Information from XANES spectroscopy // *Amer. Mineral.* 1992. V. 77. P. 1133–1144.
54. *Manceau A., Drits V.A., Silvester E., Bartoli C., Lanson B.* Structural mechanism of Co²⁺ oxidation by phyllo-

- manganate buserite // *Amer. Mineral.* 1997. V. 82. P. 1150–1175.
55. *Manceau A., Marcus M.A., Tamura N.* Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques // *Applications of synchrotron radiation in low-temperature geochemistry and environmental science. Reviews in mineralogy and geochemistry.* Washington, DC. 2002. V. 49. P. 341–428.
56. *McKinley J.P., Zachara J.M., Liu C., Heald S.C., Prenitzer A.I., Kempshall B.W.* Microscale controls on the fate of contaminant uranium in the vadose zone, Hanford Site, Washington // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2006. V. 70. P. 1873–1887.
57. *Mitsunobu S., Harada T., Takahashi Y.* Comparison of antimony behavior with that of arsenic under various soil redox conditions // *Environ. Sci. Technol.* 2006. V. 40. P. 7270–7276.
58. *Morin G., Juillot F., Casiot C., Bruneel O., Persone J.-C., Elbazpoulitchet F., Leblanc M., Ildefonse P., Calas G.* Bacterial formation of tooeleite and mixed arsenic (III) or arsenic (V) – iron (III) gels in the Carnoules acid mine drainage, France. A XANES, XRD, and SEM study // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. P. 1705–1712.
59. *Mullet M., Boursiquot S., Ehrhardt J.-J.* Removal of hexavalent chromium from solutions by mackinawite, tetragonal FeS // *Colloid. Surf.* 2004. V. 244. P. 77–85.
60. *Mullet M., Demoisson F., Humbert B., Michot L., Vantelon D.* Aqueous Cr(VI) reduction by pyrite: Speciation and characterization of the solid phases by X-ray photoelectron, Raman and X-ray absorption spectroscopies // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2007. V. 71. P. 3257–3271.
61. *Paktung D., Foster A., Laflamme G.* Speciation and characterization of arsenic in Ketzia River mine tailings using X-ray adsorption spectroscopy // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. P. 2067–2074.
62. *Pickering I.J., Brown G.E., Jr., Tokunaga T.K.* Quantitative speciation of selenium in soils using X-ray absorption spectroscopy // *Environ. Sci. Technol.* 1995. V. 29. P. 2456–2459.
63. *Post J.E.* Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 1999. V. 96. P. 3447–3454.
64. *Powers L.* X-ray absorption spectroscopy. Application to biological molecules // *Biochim. Biophys. Acta.* 1982. V. 683. P. 1–38.
65. *Quentel F., Filella M., Elleouet C., Madec C.L.* Kinetic studies on Sb(III) oxidation by hydrogen peroxide in aqueous solution // *Environ. Sci. Technol.* 2004. V. 38. P. 2843–2848.
66. *Rochette E.A., Bostick B.C., Fendorf S.* Kinetics of arsenate reduction by dissolved sulfide // *Environ. Sci. Technol.* 2000. V. 34. P. 4714–4720.
67. *Ross D.S., Hales H.C., Shea-McCarthy G.C., Lanzirotti A.* Sensitivity of soil manganese oxides: drying and storage reduction // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2001a. V. 65. P. 736–743.
68. *Ross D.S., Hales H.C., Shea-McCarthy G.C., Lanzirotti A.* Sensitivity of soil manganese oxides: XANES spectroscopy may cause reduction // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2001b. V. 65. P. 744–752.
69. *Ryser A.L., Strawn D.G., Marcus M.A., Fakra S., Johnson-Maynard J.L., Moller G.* Microscopically focused synchrotron X-ray investigation of selenium speciation in soils developing on reclaimed mine lands // *Environ. Sci. Technol.* 2006. V. 40. P. 462–467.
70. *Ryser A.L., Strawn D.G., Marcus M.A., Johnson-Maynard J.L., Gunter M.E., Moller G.* Micro-spectroscopic investigation of selenium-bearing minerals from Western US Phosphate Resource Area // *Geochem. Trans.* 2005. V. 6. P. 1–11.
71. *Scheinost A.C., Rossberg A., Vantelon D., Xifra I.O., Krczchmar R., Leuz A.-K., Funke H., Johnson C.A.* Quantitative antimony speciation in shooting-range soils by EXAFS spectroscopy // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2006. V. 70. P. 3299–3312.
72. *Schiller H., Dittmer J., Iuzzolino L., Dorner W., Meyer-Klaucke W., Sole V.A., Nolting H.F., Dau H.* Structure and orientation of the oxygen-evolving manganese complex of green algae and higher plants investigated by X-ray linear dichroism spectroscopy on oriented photosystem II membrane particles // *Biochemistry.* 1998. V. 37. P. 7340–7350.
73. *Schulze D.G., McCay-Buis T., Sutton S.R., Huber D.M.* Manganese oxidation states in *Gaeumannomyces*-infested wheat rhizospheres probed by micro-XANES spectroscopy // *Phytopathology.* 1995. V. 85. P. 990–994.
74. *Schulze D.G., Sutton S.R., Bajt S.* Determining manganese oxidation state in soils using X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1995. V. 59. P. 1540–1548.
75. *Shindo H., Huang P.M.* Catalytic effects of manganese (IV), iron (III), aluminum, and silicon oxides on the formation of phenolic polymers // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1984. V. 48. P. 927–934.
76. *Shindo H., Huang P.M.* Role of Mn(IV) oxide in abiotic formation of humic substances in the environment // *Nature.* 1982. V. 298. P. 363–365.
77. *Singh B., Grafe M., Kaur N., Liese A.* Applications of synchrotron-based X-ray diffraction and X-ray absorption spectroscopy to the understanding of poorly crystalline and metal-substituted iron oxides // *Synchrotron-based Techniques in Soils and Sediments* / Eds. B. Singh, M. Grafe. *Developments in Soil Sci.* V. 34. Elsevier, 2010. P. 199–254.
78. *Sunda W.G., Kieber D.J.* Oxidation of humic substances by manganese oxides yields low-molecular-weight organic substrates // *Nature.* 1994. V. 367. P. 62–64.
79. *Takahashi Y., Minamikawa R., Hattori H.K., Kurishima K., Kihou N., Yuita K.* Arsenic behavior in paddy fields during the cycle of flooded and non-flooded periods // *Environ. Sci. Technol.* 2004. V. 38. P. 1038–1044.
80. *Takaoka M., Fukutani S., Yamamoto T., Horiuchi M., Satta N., Takeda N., Oshita K., Yoneda M., Morisawa S., Tanaka T.* Determination of chemical form of antimony in contaminated soil around a smelter using X-ray absorption fine structure // *Anal. Sci.* 2005. V. 21. P. 769–773.

81. *Tamura H., Goto K., Nagayama M.* Effect of ferric hydroxide on oxygenation of ferrousions in neutral solutions // *Corros. Sci.* 1976. V. 16. P. 197–207.
82. *Taylor R.W., Shen S., Bleam W.F., Tu S.-I.* Chromate removal by dithionite-reduced clays: evidence from direct X-ray adsorption near edge spectroscopy (XANES) of chromate reduction at clay surfaces // *Clays Clay Miners.* 2000. V. 48. P. 648–654.
83. *Teo B.K.* EXAFS: Basic Principles and Data Analysis. Inorganic Chemistry Concepts 9. Berlin: Springer-Verlag, 1986.
84. *Tessier A., Campbell P.G.O., Bisson M.* Sequential extraction procedure for the speciation of the particulate trace metals // *Analyt. Chem.* 1979. V. 51. P. 844–851.
85. *Tokunaga T.K., Sutton S.R., Bujt S.* Mapping of selenium concentrations in soil aggregates with synchrotron X-ray fluorescence microprobe // *Soil Sci.* 1994. V. 158. P. 421–434.
86. *Tokunaga T.K., Sutton S.R., Bujt S., Nuessle P., Shea-McCarthy G.* Selenium diffusion and reduction at the water-sediment boundary: Micro-XANES spectroscopy of reactive transport // *Environ. Sci. Technol.* 1998. V. 32. P. 1092–1098.
87. *Ulrich H., Stone A.T.* Oxidation of chlorophenols adsorbed to manganese oxide surface // *Environ. Sci. Technol.* 1989. V. 23. P. 421–428.
88. *Voegelin A., Weber F.-A., Kretzschmar R.* Distribution and speciation of arsenic around roots in a contaminated riparian floodplain soil; micro-XRF element mapping and EXAFS spectroscopy // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2007. V. 71. P. 5804–5820.
89. *Wehrli B., Stumm W.* Oxygenation of vanadyl(IV) – Effect of coordinated surface hydroxyl-groups and OH⁻ // *Langmuir.* 1988. V. 4. P. 753–768.
90. *Wilkin R.T., Su C., Ford R.G., Paul C.T.* Chromium-removal processes during groundwater remediation by zerovalent iron permeable reactive barrier // *Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 39. P. 4599–4605.
91. *Wright M.T., Parker D.R., Amrhein C.* Critical evaluation of ability of sequential extraction procedures to quantify of ability of selenium in sediments and soils // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. P. 4709–4716.
92. *Yachandra V.K., Guiles R.D., McDermott A., Britt R.D., Dexheimer S.L., Sauer K., Klein M.P.* The state of manganese in the photosynthetic apparatus. 4. Structure of the manganese complex in Photosynthetic II studied using EXAFS spectroscopy // *Biochim. Biophys. Acta.* 1986. V. 850. P. 334–332.
93. *Zouboulis A.I., Kydros K.A., Matis K.A.* Removal of hexavalent chromium anions from solutions by pyrite fines // *Water Res.* 1995. V. 29. P. 1755–1760.