

УДК 502.7:549.1(535.34)

## МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ ЭКОЛОГИИ

© 2004 В. В. Коровушкин, Р. В. Голева

*ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.Ф. Федоровского (ВИМС), 109017, Москва, Старомонетный пер. 31  
Тел. (095) 951-50-43; факс (095) 959-34-47; e-mail: vims@df.ru*

Рассматриваются возможности мессбауэровской спектроскопии  $Fe^{57}$  при решении задач минералого-геохимических исследований форм нахождения токсичных веществ в природных и техногенных аномалиях. Рекомендуются методики определения минеральных форм железа, как потенциальных сорбентов токсичных металлов, и оценки окислительно-восстановительной обстановки в очагах загрязнения по соотношению двух- и трехвалентного железа в пробах. Приведены конкретные примеры использования метода при изучении фазового состава почв, речных отложений и снеговой пыли в очагах загрязнения.

В настоящее время стало очевидным, что для оценки реальной степени экологической опасности очагов загрязнения (токсичных геохимических аномалий) недостаточно информации об уровне валового содержания токсикантов по сравнению с предельно допустимыми концентрациями (ПДК). Реальная степень токсичности определяется многими причинами и, в первую очередь, формой нахождения токсикантов и характером (состав свойства) депонирующей среды (Голева, Маринов, 1998). Формы нахождения загрязняющих веществ в окружающей среде – один из кардинальных и наименее изученных вопросов. Одним из методов, который начинает использоваться для минералого-геохимических исследований форм нахождения токсичных веществ в природных и техногенных аномалиях для оценки их экологической опасности, является мессбауэровская (ЯГР) спектроскопия. Ее применение может быть особенно эффективно при известном элементном составе проб в очагах загрязнения и выявленных элементах-токсикантах, превышающих ПДК. Известно около 50 изотопов, на которых наблюдался резонансный эффект, однако, наибольшее распространение получили работы с

изотопом  $Fe^{57}$ , поскольку для него условия эксперимента оказались самыми благоприятными, а результаты наиболее информативными (Шпинель 1969; Гольданский 1970; Иркаев и др. 1970; Суздалев, 1979). Кроме того, железо является одним из наиболее распространенных элементов на Земле. Оно является или минералообразующим элементом, или входит в большинство минералов в виде изоморфной примеси. Для экспериментов в мессбауэровской спектроскопии используются также изотопы  $Sn^{119}$ ,  $Sb^{121}$ ,  $Gd^{155}$ ,  $Te^{123}$ ,  $Ta^{181}$  и др. Многие из мессбауэровских ядер относятся к токсичным металлам, на которых можно было бы вести прямые измерения. Однако широкое их использование затрудняется или малым периодом полураспада материнских ядер, или большой шириной резонансной линии, или возможностью наблюдения резонансного эффекта лишь при низких температурах. Другим ограничением метода является то, что резонансные эффекты на ядрах могут наблюдаться лишь в твердых телах. Поэтому, обсуждая применимость мессбауэровской спектроскопии для решения задач, связанных с экологией, целесообразно рассмотреть возможности этого метода на основе анализа железосодержащих

твердых веществ. В этом плане метод может использоваться в случаях, когда:

- минералы железа являются потенциальным источником токсичных металлов;
- железосодержащий минерал-токсикант находится в виде микровключений в нежелезистой матрице;
- элемент-токсикант входит изоморфно в решетку железосодержащего минерала;
- железосодержащий минерал является сорбентом токсичных элементов.

Получаемую при этом информацию можно обобщить в следующем виде:

- определение минеральных форм железа как субстрата в очагах экологического загрязнения и как носителей токсичных элементов;
- количественное определение минералов железа и железа, связанного с минералами-токсикантами; выявление изоморфных элементов-токсикантов в минералах;
- определение магнитного состояния носителей токсичных элементов;
- диагностика суперпарамагнитных оксидов и гидроксидов железа как минералов-сорбентов токсичных веществ;
- оценка окислительно-восстановительной обстановки в очагах загрязнения по степени окисления железа.

Определение минеральных форм железа, которые являются потенциальными носителями токсичных металлов и легко растворимых вредных примесей, осуществляется по таким параметрам ЯГР-спектров минералов, как изоморфный сдвиг ( $d$ , мм/с), квадрупольное расщепление ( $D$ , мм/с), магнитные поля на ядрах Fe (H, кэ). В силу индивидуальности структуры и состава минералов каждому из них присущи в определенных пределах свои ЯГР-параметры, по которым проводится их диагностика. Обработка ЯГР-спектров исследуемых проб может осуществляться на ЭВМ по программам UNIVEM (РГУ, Ростов-на-Дону), SPECTR (МГУ, Москва). При разложении ЯГР-спектра на составляющие принимается лоренцевская форма пиков поглощения. По выделенным в ЯГР-спектре составляющим (сикстетам, дублетам, монолиниям) рассчитываются их параметры, производится диагностика фаз и валентных форм железа. По площадям составляющих определяется распределение железа по минеральным и валентным формам в отн. %, а затем рассчитывается коэффициент окисления железа.

Процесс пробоподготовки в ЯГР-спектроскопии различается в зависимости от вида анализа - качественного или количественного. Для качественного ЯГР-анализа берут пробу навеской 200 мг, измельченную до 0,05-0,07 мм в агатовой ступке, высыпают в кювету на одну из бериллиевых пластин, равномерно распределяя ее по всей поверхности. Затем накладывают сверху вторую пластинку и закрывают внутренний цилиндр кюветы, добиваясь равномерного размещения пробы между пластинами. После измерения проба может быть использована для других анализов. Для количественного анализа изготавливается проба в виде таблетки с основой из парафина. Для этого взвешивают 700 мг парафина, доводят его до пластического состояния при 45-50°C и смешивают с ним пробу, добиваясь равномерного распределения. Полученную массу помещают в пресс-форму между прокладками из кальки и ручным прессованием получают таблетку. Для определений железа, связанного с различными минералами, используется внутренний стандарт ( $\alpha$ -Fe,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Снимая общий ЯГР-спектр исходной пробы и стандарта с известным содержанием железа, путем расчета определяется содержание железа в минерале в мас.%. Разработанные методики ЯГР-фазового анализа железосодержащих пород и руд позволяют при пороге обнаружения 0.5% Fe количественно определять железо, связанное с оксидами, силикатами и сульфидами, боратами при содержаниях от 2% и выше (Коровушкин и др., 1979; Коровушкин, 1990; Коровушкин, Руднев, 2000).

Выявление изоморфных элементов-токсикантов в минералах осуществляется по изменению интенсивности линий спектра от ионов железа различных кристаллографических позиций, числа наблюдаемых сикстетов или дублетов, а также по изменению других ЯГР-параметров. Например, в магнетите уменьшение интенсивности пиков поглощения от ионов железа тетра- или октаэдрической позиции свидетельствует о замещении ионов железа в соответствующей позиции, а по соотношению площадей пиков можно судить о количественной стороне изоморфных замещений (Гапеев и др., 1972; Коровушкин, 1993). Учитывая валентность замещенного железа, позицию, содержание элементов-токсикантов, и энергетическое предпочтение элементов к определенной координации, их ионный радиус,

можно идентифицировать изоморфный элемент. В гематите и гетите изоморфные замещения приводят к уменьшению эффективных магнитных полей, и по этому параметру фиксируется и количественно оценивается степень изоморфизма (Граве и др., 1982; Диаз и др., 1989).

Как собственно минералы - потенциальные токсиканты, так и микровключения минералов-токсикантов в других минералах могут находиться в различном магнитном состоянии: парамагнитном, суперпарамагнитном, ферромагнитном, ферримагнитном и антиферромагнитном. Наличие или отсутствие в минералах магнитного упорядочения отражается на их ЯГР-спектрах. Парамагнетики имеют спектры дублетного характера, определяемые наличием в них лишь электрических электронно-ядерных взаимодействий. Для магнитоупорядоченных минералов характерны ЯГР-спектры со сверхтонкой магнитной структурой в виде сикстетов, причем по числу сикстетов, рассчитанным магнитным полям на ядрах  $Fe^{57}$  и измерениям проб, проведенных во внешнем магнитном поле, можно судить о виде магнитного упорядочения. Знания о магнитном состоянии минералов-токсикантов и субстрата облегчают поиск путей ликвидации очагов загрязнения с использованием методов магнитной сепарации.

Специфическим магнитным состоянием минералов является их суперпарамагнитное поведение. Суперпарамагнитное состояние возникает у магнитоупорядоченных минералов вследствие малости размера частиц, при котором они ведут себя как парамагнетики. Как известно, тонкодисперсные минералы, например, гидроксиды железа, являются хорошими сорбентами, в т.ч. и токсичных элементов. Сорбционные способности гидроксидов железа зависят от количества воды в их составе. Гидрогетиты, характеризующиеся мессбауэровскими спектрами в виде дублета, имеют наибольшее содержание воды и, как следствие, содержат наибольшее количество примесей (Николаева и др., 1986)

Вместе с тем, диагностика тонкодисперсных минералов традиционными методами затруднена, поскольку они являются, как правило, рентгеноаморфными. Существенную помощь в этом случае могут оказать измерения ЯГР-спектров при температурах жидкого азота или гелия. Тепловые флуктуации магнитных моментов частиц при этом «замораживаются»,

и минерал проявляет присущие ему магнитные свойства, облегчая его диагностику (Крупянский, Суздаев, 1973; Чухров и др., 1976; Рогвиллер, Кюндинг, 1973).

ЯГР-спектроскопия является самым надежным способом определения валентных форм железа и коэффициента окисления железа  $Ko = Fe^{3+}/(Fe^{3+} + Fe^{2+})$ , который можно использовать в очагах загрязнения. Причем коэффициент окисления железа может определяться как в целом для депонирующей среды, так и для отдельных слагающих ее минеральных фаз или классов минералов, что дает методу преимущество перед обычным химическим анализом.

Соотношение двух- и трехвалентного железа в минералах - это важный показатель окислительно-восстановительной обстановки минералообразования. Знание окислительно-восстановительной обстановки особенно важно в условиях гипергенеза. Так, например, при освоении месторождений полезных ископаемых вскрытие рудных залежей приводит к высвобождению токсичных элементов, которые могут формировать вторичные токсичные геохимические аномалии в иных окислительно-восстановительных условиях на поверхности.

Примером применения мессбауэровской спектроскопии для выявления и идентификации минеральных форм железа как потенциальных носителей токсичных металлов в экологических аномалиях, а также оценки окислительно-восстановительной обстановки их образования и существования могут являться работы по международной программе «Изучение экологической обстановки Черноморского бассейна в системе берег-море». Изучались специально подобранные НИПИ «Океан-геофизика» при проведении эколого-геохимического картирования на территории российского сектора Черноморского побережья почвенные пробы из разнотипных очагов загрязнения (4 пробы) и донных осадков из четырех рек (6 проб) (Голева и др., 1995, 1997). В табл. 1 дана краткая характеристика проб, возможные источники и степень загрязнения почвенных проб нефтяными компонентами.

Спектральный анализ образцов почв и донных осадков показал, что пробы значительно загрязнены токсичными металлами. Так, содержания  $Cu$  превышают ПДК во всех образцах почв и донных осадков,  $Ni$  - в донных осадках всех проб, кроме 7146,  $Mn$  - в пробе

МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ ЭКОЛОГИИ

**Таблица 1.** Характеристика почвенных проб и донных отложений рек российского сектора Черноморского побережья

| Вид, № пробы        | Место отбора пробы, станция наблюдения                    | Характеристика антропогенной деятельности в районе, источники загрязнения                         | Содержание нефтяных компонентов, мг/кг       |
|---------------------|---|---|--|
| Почва 1265          | Берег Кизилташского лимана, Таманский п-ов                | Сельскохозяйственная ориентация (садоводство, овощеводство)                                       | 39   |
| Почва 1246          | Между Кизилташским и Витязевским лиманами, Таманский п-ов | Источник загрязнения – удобрения, пестициды   | 58   |
| Почва 1300          | Рядом со станцией Гостагаевская Анапского района          | Станционные загрязнения нефтяными и промышленными продуктами                                      | 163  |
| Почва 7169          | В районе среднего течения р. Мзымты, совхоз Россия        | Сельскохозяйственная деятельность, животноводство. Удобрения, пестициды                           | 56   |
| Донный осадок, 7146 | Устье реки Сочи, станция наблюдения 100                   | Хозяйственно-бытовая деятельность города Сочи, городской транспорт                                | Повышенное содержание нефтепродуктов, метана |
| Донный осадок, 7147 | Среднее течение реки Сочи, станция наблюдения 101         | Сельскохозяйственная деятельность. Удобрения, пестициды   | -  |
| Донный осадок, 7205 | Устье реки Цемес, станция наблюдения 49                   | Хозяйственно-бытовая деятельность города Новороссийска. Деятельность морского пассажирского порта | Повышенное содержание нефтепродуктов, метана |
| Донный осадок, 7204 | Среднее течение реки Цемес, станция наблюдения 48         | Цементные заводы, транспортные коммуникации   | -  |
| Донный осадок, 7215 | Верховье реки Шапсуго, станция наблюдения 58              | Поселок Дефановка с бензозаправкой и автомобильным шоссе  | Повышенное содержание нефтепродуктов         |
| Донный осадок, 7460 | Устье реки Шахе, станция наблюдения 121                   | Железобетонный завод в поселке Шахе   | -  |

7215, Zn -во всех пробах донных осадков, Pb - во всех донных осадках, кроме 7146.

По данным рентгенофазового анализа пробы из осадков реки Сочи (7146, 7147) имеют преимущественно кремнистый и алюмосиликатный состав. Они сложены кварцем, халцедоном, полевыми шпатами, хлоритом и иллитом. В тонкой фракции дополнительно обнаружены монтмориллонит и смешаннослойные образования. Пробы из осадков реки Цемес (7204, 7205) преимущественно карбонатные. В их составе преобладает кальцит при подчиненном количестве кварца, полевых

шпатов, хлорита и иллит. Тонкая фракция представлена иллитом и хлоритом.

Для выяснения окислительно-восстановительной обстановки и установления в пробах минеральных и валентных форм железа были проведены мессбауэровские исследования. На рис. 1 приведены мессбауэровские спектры четырех почвенных проб. Дублетный характер спектров свидетельствует о присутствии в пробах лишь парамагнитных железосодержащих минералов. В спектрах фигурируют пики как от Fe<sup>2+</sup>, так и от Fe<sup>3+</sup>. С помощью компьютерной обработки спектры были разложены на состав-

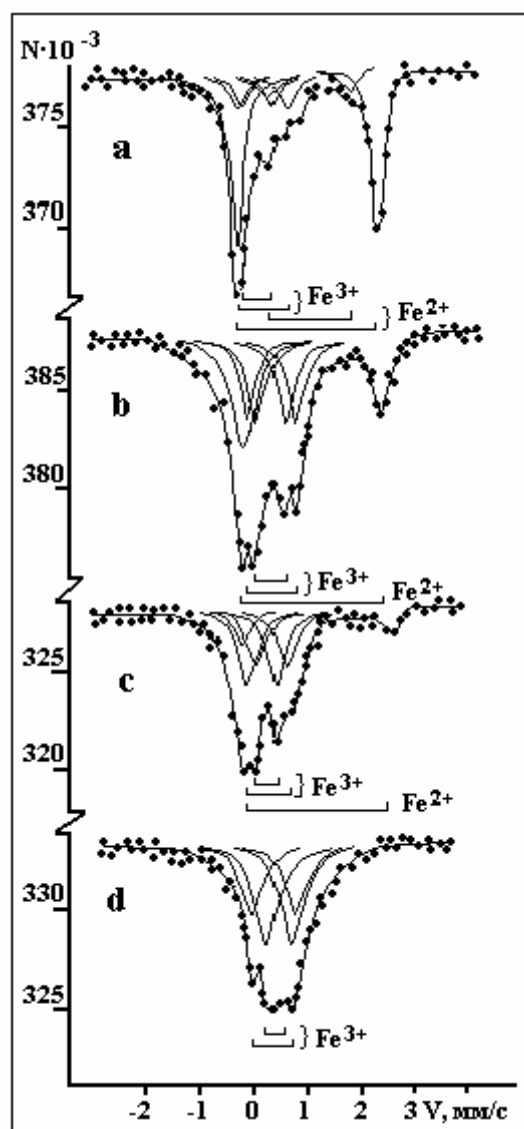


Рис. 1. Мессбауэровские спектры почвенных проб Черноморского побережья: *a* - пр. 7169; *b* - пр. 1246; *c* - пр. 1265; *d* - пр. 1300.

приведены в табл. 2. По площадям дублетов было оценено распределение железа по минеральным и валентным формам с допущением примерного равенства величин их резонансных эффектов.

Двухвалентное железо в пробе 7169 по изомерному сдвигу и квадрупольному расщеплению интерпретировано как хлоритовое. Наличие двух дублетов в спектре свидетельствует о двух октаэдрических позициях, занимаемых ионами железа в структуре, из которых преимущественно заселяется одна с  $dd = 1.22$  мм/с и  $DD = 2.6$  мм/с. В спектрах проб 1246 и 1265 выделяется лишь одно положение  $Fe^{2+}$ . Два дублета от  $Fe^{3+}$ , которые прослеживаются во всех спектрах, можно связать с присутствием тонкодисперсных оксидов и гидроксидов железа,

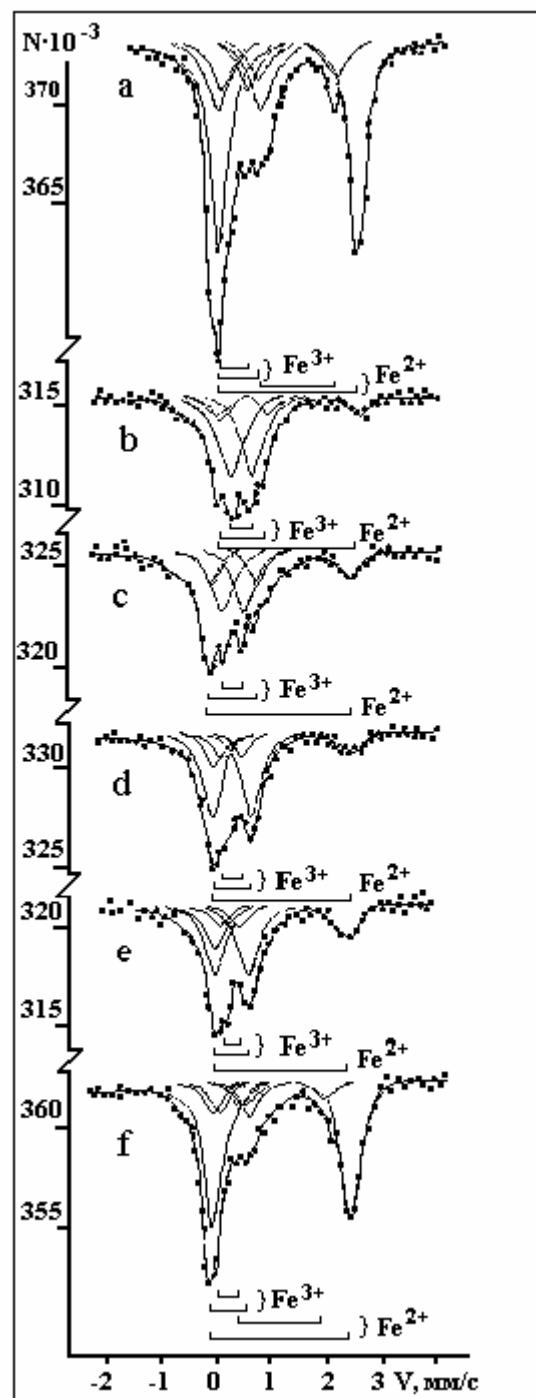


Рис. 2. Мессбауэровские спектры осадков рек российского сектора Черноморского побережья: *a* - среднее течение реки Сочи (пр. 7147); *b* - устье реки Сочи (пр. 7146); *c* - среднее течение реки Цемес (пр. 7204); *d* - устье реки Цемес (пр. 7205); *e* - верховье реки Шапсуго; *f* - устье реки Шахе (пр. 7460).

ионами  $Fe^{3+}$  в хлорите, а также в иллите, присутствующими во всех образцах по данным рентгенографии. Дублеты  $Fe^{3+}$  (I) с  $dd = 0.40-0.45$  мм/с и  $DD = 0.60-0.65$  мм/с можно отнести к железу иллита и хлорита, а дублет  $Fe^{3+}$  (II) с  $dd = 0.40-0.45$  мм/с и

МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ ЭКОЛОГИИ

Таблица 2. Результаты ЯГР-анализа почвенных проб и донных осадков рек российского сектора Черноморского побережья

| № пробы               | Форма Fe              | Изомерный сдвиг $\delta$ , мм/с | Квадрупольное расщепление $\Delta$ , мм/с | Распределение Fe, % отн/мас | Кэфф. окисления Fe, отн.ед. | Интерпретация |
|-----------------------|-----------------------|---------------------------------|---|-----------------------------|-----------------------------|---------------|
| 7169<br>почва         | Fe <sup>2+</sup> (I)  | 1.20                            | 2.60                                      | 74                          | 0.24                        | Хлорит        |
|                       | Fe <sup>2+</sup> (II) | 1.22                            | 1.60                                      | 2                           |                             |               |
|                       | Fe <sup>3+</sup> (I)  | 0.40                            | 0.5                                       | 14                          |                             |               |
|                       | Fe <sup>3+</sup> (II) | 0.40                            | 0.85                                      | 10                          |                             |               |
| 1246<br>почва         | Fe <sup>2+</sup> (I)  | 1.3                             | 2.60                                      | 29                          | 0.71                        | Хлорит        |
|                       | Fe <sup>3+</sup> (I)  | 0.5                             | 0.55                                      | 36                          |                             |               |
|                       | Fe <sup>3+</sup> (II) | 0.5                             | 0.85                                      | 35                          |                             |               |
| 1265<br>почва         | Fe <sup>2+</sup> (I)  | 1.3                             | 2.60                                      | 16                          | 0.82                        | Хлорит        |
|                       | Fe <sup>3+</sup> (I)  | 0.4                             | 0.50                                      | 42                          |                             |               |
|                       | Fe <sup>3+</sup> (II) | 0.4                             | 0.80                                      | 42                          |                             |               |
| 1300<br>почва         | Fe <sup>2+</sup> (I)  | 0.4                             | 0.45                                      | 48                          | 1.0                         | Иллит         |
|                       | Fe <sup>3+</sup> (II) | 0.4                             | 0.80                                      | 52                          |                             |               |
| 7146<br>донный осадок | Fe <sup>2+</sup> (I)  | 1.2                             | 2.55                                      | 7.4/0.17                    | 0.93                        | Хлорит        |
|                       | Fe <sup>3+</sup> (I)  | 0.40                            | 0.5                                       | 80.3/1.85                   |                             |               |
|                       | Fe <sup>3+</sup> (II) | 0.40                            | 0.90                                      | 12.3/0.28                   |                             |               |
| 7147<br>донный осадок | Fe <sup>2+</sup> (I)  | 1.22                            | 2.60                                      | 59.9/1.22                   | 0.32                        | Хлорит        |
|                       | Fe <sup>2+</sup> (II) | 1.35                            | 1.35                                      | 7.9/0.16                    |                             |               |
|                       | Fe <sup>3+</sup> (I)  | 0.4                             | 0.5                                       | 13.6/0.27                   |                             |               |
|                       | Fe <sup>3+</sup> (II) | 0.40                            | 0.85                                      | 18.6/0.38                   |                             |               |
| 7204<br>донный осадок | Fe <sup>2+</sup> (I)  | 1.22                            | 2.60                                      | 24.1/0.37                   | 0.76                        | Хлорит        |
|                       | Fe <sup>3+</sup> (I)  | 0.40                            | 0.50                                      | 50.6/0.78                   |                             |               |
|                       | Fe <sup>3+</sup> (II) | 0.40                            | 0.90                                      | 25.3/0.39                   |                             |               |
|                       | Fe <sup>2+</sup> (II) | 1.22                            | 2.50                                      | 20.0/0.35                   |                             |               |
| 7205<br>донный осадок | Fe <sup>2+</sup> (I)  | 1.22                            | 2.50                                      | 20.0/0.35                   | 0.80                        | Хлорит        |
|                       | Fe <sup>3+</sup> (I)  | 0.40                            | 0.45                                      | 17.1/0.3                    |                             |               |
|                       | Fe <sup>3+</sup> (II) | 0.40                            | 0.80                                      | 62.9/1.11                   |                             |               |
| 7215<br>донный осадок | Fe <sup>2+</sup> (I)  | 1.20                            | 2.50                                      | 26.3/1.20                   | 0.74                        | Хлорит        |
|                       | Fe <sup>3+</sup> (I)  | 0.40                            | 0.45                                      | 11.7/0.54                   |                             |               |
|                       | Fe <sup>3+</sup> (II) | 0.40                            | 0.70                                      | 62.0/2.84                   |                             |               |
| 7460<br>донный осадок | Fe <sup>2+</sup> (I)  | 1.20                            | 2.55                                      | 65.3/2.24                   | 0.25                        | Хлорит        |
|                       | Fe <sup>2+</sup> (II) | 1.20                            | 1.40                                      | 9.7/0.33                    |                             |               |
|                       | Fe <sup>3+</sup> (I)  | 0.40                            | 0.45                                      | 11.8/0.41                   |                             |               |
|                       | Fe <sup>3+</sup> (II) | 0.40                            | 0.70                                      | 13.2/0.43                   |                             |               |

тонкодисперсных оксидов и гидроксидов железа, ионами Fe<sup>3+</sup> в хлорите, а также в иллите, присутствующими во всех образцах по данным рентгенографии. Дублеты Fe<sup>3+</sup> (I) с dd = 0.40-0.45 мм/с и DD = 0.60-0.65 мм/с можно отнести к железу иллита и хлорита, а дублет Fe<sup>3+</sup> (II) с dd = 0.40-0.45 мм/с и DD = 0.80-0.90 - мм/с к железу тонкодисперсных оксидов и гидроксидов железа.

Аналогично исследовались пробы донных отложений. На рис. 2 приведены мессбауэровские спектры проб донных отложений из шести станций наблюдения, а в табл. 2 приведены результаты их обработки и интерпретация. Дублеты от Fe<sup>2+</sup> обусловлены присутствием хлорита, что находится в соответствии

с данными рентгенографии. Во всех спектрах прослеживаются два дублета от Fe<sup>3+</sup>, из которых один можно связать с иллитом, а второй - с тонкодисперсными гидроксидами железа. Наиболее близким по параметрам является ферригидрит. Поскольку как тонкодисперсные гидроксиды железа, так и иллит являются хорошими сорбентами, то можно предполагать, что значительная часть токсичных элементов связана именно с этими фазами.

По соотношению разновалентного железа была оценена окислительно-восстановительная обстановка среды. Окислительному процессу способствует повышение щелочности среды и ее электрохимического потенциала, наличие кислорода, элементов окислителей в загрязня-

ющих отходах, радиационное воздействие, а восстановительному — повышенная кислотность среды, низкий электрохимический потенциал, газовый режим с участием водорода, серо- и углеводородов, большая скорость накопления органического вещества, при которой оно не успевает окисляться, и низкая степень аэрации. Исходя из этого, полученные результаты по коэффициенту окисления железа исследованных проб характеризуют окислительно-восстановительную обстановку в зонах загрязнения и свидетельствуют о характере и источниках этого процесса. Максимальный коэффициент окисления железа показала проба почвы 1300, и это не удивительно, поскольку точка отбора характеризуется стационарными загрязнениями и промышленными отходами. Минимальный коэффициент окисления Fe в почве имеет проба 7169 (территория совхоза Россия), что, вероятно, связано с вносимыми минеральными удобрениями и пестицидами.

При анализе полученных результатов представляет интерес сопоставление проб, взятых из осадков одной и той же реки, но из различных мест. Так, коэффициент окисления железа проб 7147 (среднее течение р. Сочи) и 7146 (место впадения) показывают, что в устье реки — более окислительная обстановка, о чем свидетельствует  $K=0.93$  против 0.32 в среднем течении. Это может быть связано с большей щелочностью среды и появлением элементов окислителей. Увеличение щелочности может быть вызвано минеральными источниками, а также в результате загрязнения реки отходами. Иную картину представляют коэффициенты окисления железа в пробах р.Цемес. Их близость для проб, взятых как в среднем течении, так и в месте впадения, свидетельствует о стабильности окислительно-восстановительной обстановки на этом участке реки и одинаковых условиях загрязнения. Низкий коэффициент окисления железа проб в месте впадения р. Шахе и высокий — для проб в верхнем течении р. Шапсуго свидетельствуют о том, что окислительно-восстановительная обстановка в этих реках различна. Различна и экологическая обстановка этих рек.

Другим примером использования мессбауэровской спектроскопии по эколого-геохимической оценке территорий являются работы по определению минеральной формы железа почв и снеговой пыли полигонов Обь-Томского междуречья (полигон 1) и зоны влияния Си-

бирского химического комбината (полигон 2), выполненные нами совместно со специалистами Томского политехнического университета (Языков, Рихванов и др., 2004; Языков, Голева и др., 2004). Необходимость в проведении таких работ была вызвана тем, что полигон 1 расположен в районе Томского водозабора, а полигон 2 является зоной загрязнения Сибирского химического комбината.

Результаты полуколичественного спектрального анализа на 49 элементов, полученные в ВИМСе и предоставленные Томским политехническим университетом, показали тенденцию увеличения определенных элементов в твердофазной составляющей снежного покрова, по сравнению с почвами. Так, на полигоне 2 превышение содержаний отдельных элементов достигает целого порядка (% масс.): Ni до 0.01 по сравнению с 0.004; Cu до 0.01 против 0.003; Pb до 0.01 против 0.004. Повышенное же содержание в снеговой пыли, по сравнению с почвой, обнаружили большинство элементов: Co, V, Zn, Nb, Ag, Ga, Be, Sc, Y, Yb, P, Li, Sr, Ba, B, что свидетельствует о техногенном характере загрязнения и более подвижной атмосферной среде распространения. При этом содержания для Be, B, Ni, Cu, Zn, Cr, As как в почвах, так и в снеговой пыли в различной степени превышают ПДК.

Для полигона 1 обнаружена обратная тенденция, более низкие содержания элементов в снеговой пыли, по сравнению с почвами (мг/кг): Co в почвенном покрове 10.5, а в снеговой пыли 4.5; Li в почвах 14.9, а в пыли 5.5; Be в почвах 0.8, а в пыли 0.4; Ni в почвах 32.9, а в пыли 18.4. Аналогичная картина отмечена по Mn, Zn, Cr, Ag, Zr, V, F. При этом превышения ПДК в почвах обнаружили Ni, Cu, Zn, Cr, As, а в снеговой пыли Ni, Cu, Zn, Cr, As и Hg. Следует отметить, что для многих элементов, обнаруженных в повышенных концентрациях в почвах и снеговой пыли, на сегодняшний день ПДК отсутствуют.

Результаты мессбауэровских исследований образцов, диагностика железосодержащих фаз и распределение железа по фазам приведены в табл. 3. В ряде случаев полученные результаты дополнялись и уточнялись данными рентгенографии. Мессбауэровские спектры всех изученных образцов представляют собой, в основном, совокупность двух и более дублетов от ионов  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$ , а также двух и более сикстетов от ионов  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{3+} \ll Fe^{2+}$ , связанных элект-

МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ ЭКОЛОГИИ

Таблица 3. Результаты мессбауэровских исследований образцов  
Обь-Томского региона

| № обр.            | Компоненты спектров           | Распределение Fe по фазам, %, отн. | Интерпретация                                      | Коэфф. окисления Fe в пробе $Fe^{3+}/Fe_{общ}$ |
|-------------------|-------------------------------|------------------------------------|--|--|
| Полигон 1 (снег)  | C1( $Fe^{3+}$ )               | 18.0                               | гематит  | 0.74   |
|                   | C2, C3( $Fe^{3+}, Fe^{2+}$ ), | 24.0                               | магнетит   |  |
|                   | C4( $Fe^{3+}$ )               | 19.0                               | $\alpha$ -Fe, гидрогетит                           |  |
|                   | D1( $Fe^{3+}$ )               | 17.0                               | т/д гидроксиды Fe, иллит                           |  |
|                   | D2( $Fe^{2+}$ )               | 10.0                               | силикат?   |  |
|                   | D2( $Fe^{2+}$ )               | 12.0                               | хлорит   |  |
| Полигон 2 (снег)  | C1( $Fe^{3+}$ )               | 14.0                               | гематит  | 0.68   |
|                   | C2, C3( $Fe^{3+}, Fe^{2+}$ )  | 22.0                               | магнетит   |  |
|                   | C4( $Fe^{3+}$ )               | 20.0                               | гидрогетит   |  |
|                   | D1( $Fe^{3+}$ )               | 17.0                               | т/д гидроксиды Fe, иллит                           |  |
|                   | D2( $Fe^{2+}$ )               | 19.0                               | хлорит   |  |
|                   | D3( $Fe^{2+}$ )               | 8.0                                | силикат?   |  |
| Полигон 1 (почва) | C1( $Fe^{3+}$ )               | 12.0                               | гематит  | 0.63   |
|                   | C2, C3( $Fe^{3+}, Fe^{2+}$ )  | 11.0                               | магнетит   |  |
|                   | C4( $Fe^{3+}$ )               | 16.0                               | гидрогетит   |  |
|                   | D1( $Fe^{3+}$ )               | 29.0                               | т/д гидроксиды Fe, монтмориллонит, иллит           |  |
|                   | D2( $Fe^{2+}$ )               | 18.0                               | хлорит   |  |
|                   | D4( $Fe^{2+}$ )               | 14.0                               | сидерит  |  |
|                   |                               |                                    |  |  |
| Полигон 2 (почва) | C1( $Fe^{3+}$ )               | 21.0                               | гематит  | 0.64   |
|                   | C2 ( $Fe^{3+}$ )              | 14.0                               | гидрогетит   |  |
|                   | D1( $Fe^{3+}$ )               | 29.0                               | т/д гидроксиды Fe, монтмориллонит, иллит, скородит |  |
|                   | D2( $Fe^{2+}$ )               | 13.0                               | хлорит   |  |
|                   | D3( $Fe^{2+}$ )               | 23.0                               | силикат?   |  |

Примечание: т/д - тонкодисперсные, С - сикстет, Д - дублет, ошибка Fe (% отн.)=10%.

тронным обменом, как в магнетите. Дублетный характер спектров указывает на парамагнитное состояние присутствующих в образце железосодержащих минералов. Наличие сверхтонкого магнитного расщепления в спектрах (сикстетов) свидетельствует о присутствии магнитоупорядоченных фаз (гематит, магнетит, гетит,  $\alpha$ -Fe).

С учетом поправок на различия величины резонансных эффектов для железосодержащих минералов, аналогично примеру анализа образцов почв и донных отложений, по вычисленным площадям дублетов было оценено распределение железа между присутствующими фазами. Наблюдаемые в ЯГР-спектрах образцов П-1 и П-2 сикстеты (С2, С3), связаны с магнетитом. Причем соотношение интенсивностей пиков от ионов тетра- и октаэдрических позиций указывает на присутствие

значительного количества изоморфных примесей, а также на тот факт, что замещено двухвалентное железо октаэдрической позиции. Изоморфными элементами могут быть магний, марганец и др. элементы. Присутствие фазы со структурой шпинели подтверждают как рентгенография, так и электронная микроскопия, причем результаты с помощью микронзондовой приставки отмечают в составе шпинели Mn, Zn, Ni. Гематит наблюдается во всех образцах (сикстет С1). Вид спектра гидрогетита (С4) зависит от содержания в нем воды сверх формулы моногидрата и от дисперсности частиц. Так, во всех образцах наблюдается как гидрогетит (уширенный сикстет), так и тонкодисперсный (рентгеноаморфный) гидрогетит (дублет  $Fe^{3+}$ ). В спектре образца П-1 на линию гидрогетита наложились линии от  $\alpha$ -Fe, поэтому относительный % железа, связанный с ними, при-



веден суммарным. Дублет от тонкодисперсного гетита частично перекрывается с дублетом от минералов монтмориллонит-нонtronитового ряда, на присутствие которых указывают данные рентгенографии, поэтому относительные содержания железа, приведенные в табл. 3 являются суммарными. Кроме того, в этом же диапазоне параметров в ЯГР-спектрах лежат пики от трехвалентного железа иллита. Разделить их не представляется возможным. Это - наглядные примеры необходимости комплексирования методов при изучении образцов такого сложного состава. Двухвалентное железо, в основном, связано с силикатами: это хлорит. В некоторых образцах часть двухвалентного железа связана с карбонатами (сидерит, обр. 2-10). Довольно хорошее разделение в спектрах пиков от двух и трехвалентного железа позволяет установить степень окисления железа в пробе. Как видно из табл. 2, 3 степень окисления железа в образцах из почв близка, что свидетельствует об одинаковой окислительно-восстановительной обстановке. В образцах из почв коэффициент окисления железа ниже, чем в снежных отложениях, что, видимо, связано с большим содержанием в почвах силикатов с двухвалентным железом.

Таким образом с помощью мессбауэровской спектроскопии показан сложный состав образцов из почв и снеговой пыли. Основными минералами железа являются гематит, магнетит, гидрогетит, тонкодисперсные гидроксиды железа. Гидрогетит представлен как высококристаллическими, так и тонкодисперсными суперпарамагнитными образованиями, причем эти формы гидроксида наблюдаются в одних и тех же образцах. Учитывая, что гидроксиды железа, особенно тонкодисперсные и рентгеноаморфные являются хорошими сорбентами, можно предположить, что многие техногенные элементы-токсиканты, обнаруженные в пробах полигонов, связаны с ними. Обнаружение скородита в почвах полигона 2 объясняет минеральную форму обнаруженного спектральным анализом мышьяка. В образцах снежных осадков присутствует магнетит и металлическое железо, свидетельствующие о техногенном характере загрязнения. Магнетит имеет изоморфные замещения. Степень окисления железа в снежных отложениях выше, в связи с их техногенным характером, чем в образцах из почв. Комплекс проведенных исследований показал, что полигон 1 (водозабор Обь-Том-

ского междуречья) и полигон 2 (зона влияния СХК) резко отличаются по содержанию и распространению элементов и минеральным формам их нахождения. На полигоне 2 весьма заметно ощущается влияние СХК. Проявляется влияние ветрового разноса и техногенное происхождение многих элементов, представляющих потенциальную экологическую опасность, о чем свидетельствуют их повышенные содержания в снеговой пыли, по сравнению с почвами. Твердый осадок снегового покрова является более информативной средой, фиксирующей техногенное загрязнение.

Аналогичные работы были проведены по изучению фазового состава почвенных проб Воскресенской аномалии Московской области, где была оценена окислительно-восстановительная обстановка аномалии (Голева и др., 1994).

Выполненные работы по геоэкологической оценке природных и техногенных аномалий послужили основой для методических рекомендаций «Минералого-геохимические исследования форм нахождения токсичных веществ в природных и техногенных аномалиях для оценки их экологической опасности» (Голева и др., 1997), составной частью которых являются мессбауэровские исследования.

Методические рекомендации предназначены для выявления, диагностики, установления концентрации и форм нахождения токсичных элементов в твердофазных депонирующих природных и техногенных средах. Они нацелены на определение реальной экологической опасности очагов химического загрязнения как природного, так и техногенного происхождения. В настоящее время, как правило, токсичные аномалии выделяются по превышению содержания токсиканта по сравнению с нормируемыми показателями, без учета форм их нахождения. Реальную степень экологической опасности определяют, однако, формы нахождения токсичных веществ. При многообразии форм концентрации токсичных элементов в конкретных очагах загрязнения экологическую угрозу представляют лишь некоторые из них. Это приводит к выделению в окружающей среде многочисленных очагов с повышенными содержаниями токсичных элементов, которые однозначно относятся к категории экологически опасных. Достоверная информация о формах концентрации токсикантов во многих случаях позволит отнести

выделенные аномалии к категории экологически безопасных, или определить степень экологического риска.

Список литературы

*Гапеев А.К., Гендлер Т.С., Кузьмин Р.Н. и др.* Исследование мессбауэровских спектров ферритов-шпинелей системы  $Fe_{3-x}Mg_xO_4$  // Кристаллография. 1972. Т. № 17. Вып. 1. С. 141-145.

*Голева Р.В., Коровушкин В.В., Круглякова Р.П. и др.* Фазовый состав очагов загрязнения в почвах речных бассейнов Российского сектора Черноморского побережья // Геоэкологические исследования и охрана недр. М.: АО «Геоинформмарк», 1995. С. 52-59.

*Голева Р.В., Коровушкин В.В., Круглякова Р.П. и др.* Формы концентрации токсичных металлов в очагах загрязнения осадков рек российского сектора Черноморского побережья // Разведка и охрана недр. М.: Недра, 1997. № 3. С. 22-28.

*Голева Р.В., Дубинчук В.Т., Коровушкин В.В. и др.* Формы нахождения токсичных веществ в твердофазных объектах окружающей среды и методы их выявления // Геоэкологические исследования и охрана недр. М.: АО «Геоинформмарк», 1994. С. 52-59.

*Голева Р.В., Куприянова И.И., Сидоренко Г.А. и др.* Минералого-геохимические исследования форм нахождения токсичных веществ в природных и техногенных аномалиях для оценки их экологической опасности // Методические рекомендации НСОММИ № 117. М.: ВИМС, 1997. 41с.

*Голева Р.В., Маринов Б.Н.* Значение выявления и диагностики форм концентрации токсикантов при геоэкологическом картографировании // Тез. докл. Всероссийской научно-практической конференции «Геоэкологическое картографирование», Ч. II. Московская обл., 1998. С. 167-169.

*Иркаев С.М., Кузьмин Р.Н., Опаленко А.А.* Ядерный гамма-резонанс. М.: Изд. МГУ, 1970. 207 с.

*Коровушкин В.В.* Определение железа магнетита, ильменита, гематита, некоторых силикатов и пирита методом ЯГР-спектроскопии с использованием внутреннего стандарта // Инструкция НСОММИ № 22 ЯГР. М.: ВИМС, 1990. 12 с.

*Коровушкин В.В.* ЯГР-спектроскопия в практике геолого-минералогических работ (Лабо-

раторные и технологические исследования минерального сырья: Обзор). М.: АО «Геоинформмарк», 1993. 39 с.

*Коровушкин В.В., Зайцева Г.М., Якубовская Н.Ю.* Определение магнетита, ильменита, гематита и железа силикатов в железо-титановых рудах методами магнитометрии и ядерной гамма-резонансной спектроскопии // Инструкция НСОММИ № 289-Ф. М.: ВИМС, 1989. 14 с.

*Коровушкин В.В., Руднев В.В.* Определение железа минералов людовигит-вонсенитового и гулсит-пайгеитового рядов // Инструкция НСОММИ № 51 ЯГР. М.: ВИМС, 2000. 12 с.

*Крупянский Ю.Ф., Суздалев И.П.* Магнитные свойства ультрамалых частиц окиси железа // ЖЭТФ. 1973. Т. 65. № 6. С. 1715-1726.

*Николаева Э.П., Спирина И.С., Коровушкин В.В. и др.* Минералы железа в комплексных окисленных рудах // Записки ВМО. 1986. Вып. 4. С. 478-489.

*Суздалев И.П.* Динамические эффекты в гамма-резонансной спектроскопии. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.

Химические применения мессбауэровской спектроскопии / Под ред. Гольданского В.И., М.: Мир, 1970. 503 с.

*Чухров Ф.В., Звягин Б.Б., Горшков А.И. и др.* Ферроксигит — новая модификация  $dd-FeOON$  // Изв. АН СССР. Серия геол. 1976. № 5. С. 5-24.

*Шпинель В.С.* Резонанс гамма-лучей в кристаллах. М.: Наука, 1969. 407 с.

*Язиков Е.Г., Голева Р.В., Рихванов Л.П., и др.* Минеральный состав пылеаэрозольных выпадений снегового покрова Томской агропромышленной агломерации // Записки ВМО. 2004. № 5. С. 542-546.

*Язиков Е.Г., Рихванов Л.П., Голева Р.В. и др.* Аккумуляция загрязняющих веществ в почвах Обь-Томского междуречья // Современные проблемы загрязнения почв. Международная научная конференция. Москва. 2004. С. 289-292.

*De Grave E., Boven L.H., Weed S.B.* Mossbauer study of aluminum-substituted hematites // J. Magn. and Magn. Mater. 1982. 27. № 1. P. 98-108.

*Diaz C., Furet N.R., Nicolaev V.J. et al.* Mossbauer effect study Co, Ni, Mn and Al dearing goethites // Hyper fine Interact. 1989. V. 45. № 1-4. P. 689-693.

*Roggwiler P., Kunding W.* Mossbauer spectra of superparamagnetic  $Fe_3O_4$  // Solid State Commun. 1973. V. 12. № 9. P. 901-903.

КОРОВУШКИН, ГОЛЕВА

## Mossbauer Spectroscopy in Solution Problems of Ecology

V. V. Korovushkin, R. V. Goleva

*All-Russian scientific-research institute of mineral resources named after N.M.Fedorovsky (VIMS), 31,  
Staromonetny per., Moscow, 109017 Russia  
Tel. (095) 951-50-43. Fax (095) 959-34-47. E-mail vims@df.ru*

There are considered the opportunities of Mossbauer spectroscopy  $Fe^{57}$  at a solution of problems of mineralogical and geochemical examinations of the presence forms of toxic substances in the natural and technogenous anomalies. The methods of definition of mineral shapes of iron forms, as the potential sorbents of toxic metals, and estimation of redox conditions in the centers of pollution with respect to  $Fe^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  in samples are recommended. There are given the concrete examples of this method of when studying analyses of phase composition of grounds, river depositions and snow dust in the centers of pollution.