

УДК 551.465

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА И ВАНАДИЯ В ВОДЕ АТЛАНТИЧЕСКОГО ОКЕАНА МЕТОДОМ ИСП-МС ПОСЛЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИЕЙ С 8-ОКСИХИНОЛИНОМ

© 2017 г. М. Н. Римская-Корсакова, Е. Д. Бережная, А. В. Дубинин

Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН, Москва, Россия

e-mail: korsakova@ocean.ru

Поступила в редакцию 10.11.2015 г.

После доработки 20.01.2016 г.

Предложен метод определения ультранизких концентраций Mo, V и W в океанской воде методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) и предварительным концентрированием методом твердофазной экстракции комплексов элементов с 8-оксихинолином (8-НО) на октадецил кремнеземе С18. Для проведения методики требуется 150 мл образца воды; получен фактор концентрирования 50. Предел обнаружения составляет для Mo – 0.25 нмоль/кг, для V – 0.041 нмоль/кг и для W – 5 пмоль/кг. С использованием методики были измерены концентрации растворенных Mo, V и W в поверхностном слое воды на профиле в Атлантическом океане. Диапазон концентраций составил для: Mo – 91–108 нмоль/кг, V – 28–35 нмоль/кг и W – 55–75 пмоль/кг вдоль профиля. Отношение Mo/W варьирует от 1300 до 1800.

DOI: 10.7868/S0030157417040074

ВВЕДЕНИЕ

Переходные элементы молибден, вольфрам и ванадий в окисленной морской воде представлены оксианионами: MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} и HVO_4^{2-} . Известные концентрации Mo в океане составляют 100 нмоль/л, W – 50 пмоль/л [31, 37]. Содержание V – 30–40 нмоль/л [10, 21, 39]. Концентрации этих элементов слабо (не более 5%) меняются с глубиной [31, 37, 38]. В северной части Тихого океана мольное отношение содержаний Mo и W составляет 2200 ± 160 [13]. При этом соотношение их содержаний в земной коре близко к 2.3 [25]. Ввиду крайне низких содержаний W в морской воде его содержание изучено только в воде нескольких станций открытой части Тихого океана, в желобе Окинава и Желтом море [13, 37, 38]. Данных по содержанию Mo и V гораздо больше.

Наиболее распространенными методами определения Mo в морской воде являются атомно-эмиссионная спектроскопия и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (соответственно ИСП-АЭС и ИСП-МС). Солевой фон морской воды ограничивает возможности для прямого определения микроэлементов этими методами. В таких случаях применяют концентрирование при одновременном уменьшении количества солей. Для Mo наиболее широко применяют экстракцию и хелатообразующие смолы [3, 20, 27]. В последнее время стало популярным использование метода твердофазной экстракции (ТФЭ,

англ.-SPE) [напр. 9, 40]. К преимуществам ТФЭ относятся: простота в исполнении и возможность одновременного концентрирования нескольких образцов; метод может быть использован в изолированных системах, снижающих риск загрязнения в полевых условиях.

Методических работ по определению W в морской воде проводилось крайне мало [12, 20, 37]. Для его определения в основном используют методы ТФЭ и хелатной хроматографии [12, 37]. Ванадий легко концентрируется вместе со многими микроэлементами, и для его определения подходят вышеупомянутые методы ионного обмена и твердофазной экстракции [8, 17, 39].

Целью данной работы стала оптимизация существующих методов концентрирования [8, 16] для экспрессного, и, с хорошей воспроизводимостью, определения Mo, V и W в океанской воде при помощи ТФЭ в виде комплексов с 8-оксихинолином на общедоступном сорбенте – кремнеземе с привитыми октадецильными группами (С18).

Комплексообразователь 8-оксихинолин является одним из наименее избирательных реагентов и образует комплексы с большим числом элементов [1]. Его комплексообразующая способность сильно зависит от pH среды: подбором pH регулируется его избирательность. В задачи разработки методики входило исследовать следующие параметры: тип элюента, pH комплексообразования, метрологические характеристики. Метод был

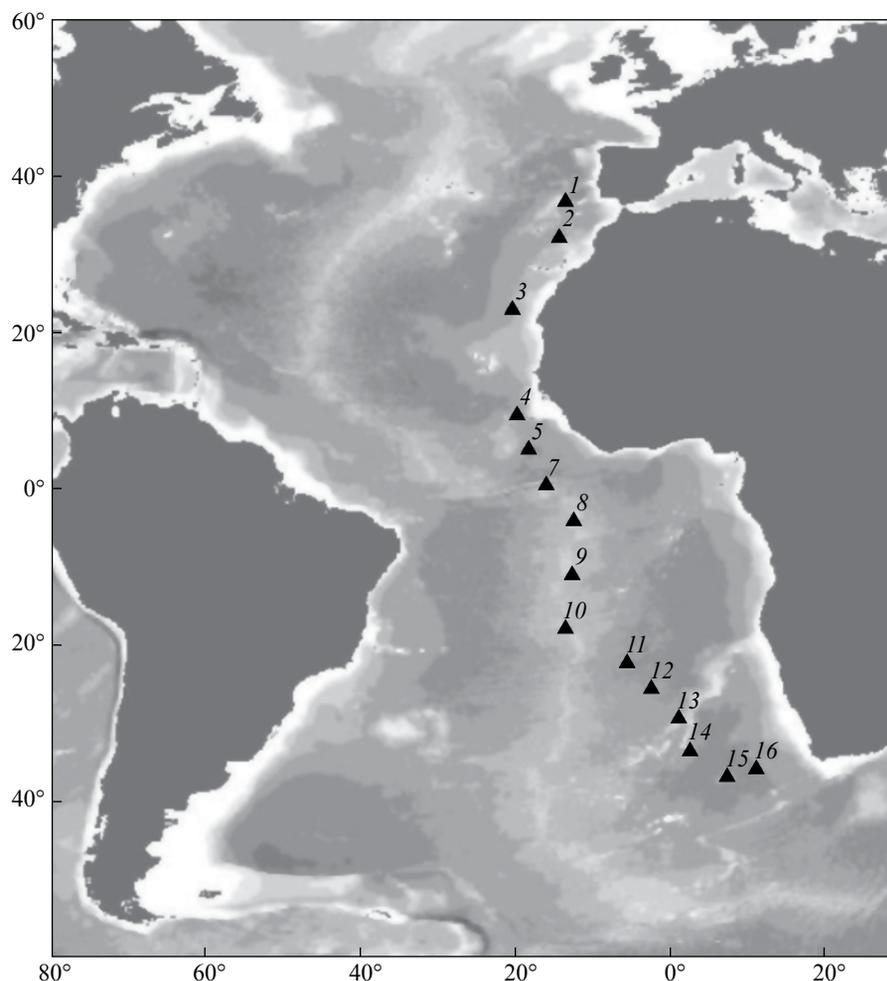


Рис. 1. Карта расположения станций отбора проб.

применен для определения концентраций Mo, V и W в поверхностном слое воды Атлантического океана в открытой части на разрезе от 22° с.ш. до 36° ю.ш. (рис. 1).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Океанская вода. Пробы воды были отобраны в Атлантическом океане (см. рис. 1) в ходе 29-го рейса НИС «Академик Иоффе» (октябрь–ноябрь 2009 г.). Отбор производили с поверхности, пластиковым пробоотборником на капроновом канате в носовой части судна при его движении. В образцы сразу после отбора добавляли азотную кислоту до pH 2. До проведения анализа образцы хранились в полиэтиленовой или полипропиленовой посуде при температуре 4°C в темноте. Перед анализом все пробы были отфильтрованы в стационарной лаборатории через предварительно отмытый 2M HCl фильтр 0.45 μm (Millipore). Параллельно были отобраны образцы на двух

станциях (7 и 10) без добавления HNO₃. Непосредственно перед анализом «неподкисленные» образцы были отфильтрованы (0.45 μm) и подкислены HNO₃ до pH 2 (для создания идентичных условий перед концентрированием). Для разработки методики концентрирования, использовали рабочий стандарт океанской воды, приготовленный из смеси подкисленных образцов разных станций. Хлорность определяли в подкисленных образцах титрованием по методу Мора и пересчитывали на соленость по формуле $S = 1.80655 \times [Cl]$.

Реагенты. Все работы проводили с использованием деионизированной воды 18.2 МОм (Milli-Q, Millipore). Концентрированные азотная и соляная кислоты высокой чистоты были получены изотермической перегонкой кислот квалификации «ос.ч.» во фторопластовых сосудах (PFA, Savillex). 8-оксихинолин очищали возгонкой, и затем готовили 0.5 M раствор в 2M HCl. Твердофазную экстракцию проводили в коммерческих подготовленных колонках CHROMABOND C18ec

(6 мл/1000 мг, Macherey-Nagel). Каждую колонку использовали для подготовки не более 8 образцов (включая контрольные опыты), вследствие деградации материала сорбента.

Стандартные растворы Mo (2.6 мМ) и W (13.5 мМ) были приготовлены из $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ квалификации «х.ч.» и $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ квалификации «ч.д.а.» соответственно. Рабочие стандартные растворы готовили непосредственно перед каждым определением последовательным разбавлением исходных растворов. Стандарты Mo и W для ИСП-МС готовили в 5% HNO_3 с добавлением внутренних стандартов In и Re. Концентрации V определяли относительно серии стандартных растворов фирмы Spex.

Аппаратура. Элементный анализ проводили на Agilent 7500a ИСП масс-спектрометре по изотопам элементов ^{51}V , ^{95}Mo , ^{97}Mo , ^{98}Mo относительно внутреннего стандарта ^{115}In , и по изотопам ^{182}W , ^{183}W , ^{184}W относительно ^{185}Re . Правильность анализа методом ИСП-МС контролировали по стандартным образцам СДО-5, СДО-2, BCR-1, AGV-1 [7, 42].

Подготовленный раствор океанской воды подавался на колонку с помощью установки для ТФЭ Vacuum manifold (Macherey-Nagel) через полипропиленовый шланг за счет пониженного давления, создаваемого в установке на выходе из колонки. Все работы по концентрированию были проведены с использованием полиэтиленовой и полипропиленовой посуды, а также кварцевых тиглей для сбора элюата.

Методика. Перед загрузкой каждого образца сухой сорбент на колонке увлажняли 10 мл метанола, очищали 15 мл раствора смеси кислот 2М HCl и 0.1М HNO_3 , и промывали 20 мл деионизированной воды. Данного количества воды достаточно для достижения pH около 4 в элюате на выходе из колонки. К 150 мл морской воды добавляли раствор 8-НҚ так, чтобы конечный раствор содержал 5×10^{-4} М 8-НҚ, и соответствующее количество NH_4OH для достижения необходимого pH. Подготовленный таким способом раствор океанской воды пропускали через влажный промытый сорбент со скоростью ~1.5–2 мл/мин. После этого колонку промывали 2 мл воды и элюировали элементы 10 мл раствора смеси кислот 2М HCl и 0.1М HNO_3 , собирая элюат в кварцевый тигель. Колонку промывали от остатков 8-оксихинолина последовательно 5 мл воды и 10 мл метанола, сорбент просушивали под вакуумом. Собранный в кварцевом тигле элюат медленно упаривали при температуре $\leq 90^\circ\text{C}$ на ИК плите до «влажных солей». Высушенный образец в закрытом тигле может храниться несколько дней до проведения определения. Непосредственно перед

ИСП-МС определением сухой концентрат переводили в 3 мл 5% HNO_3 , в которую были предварительно добавлены внутренние стандарты In и Re. В результате достигается концентрирование в 50 раз.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор элюента. В ряде работ в качестве элюента используют 0.5–2М HNO_3 [8, 38], что упрощает дальнейшее определение методами ИСП-МС и ИСП-АЭС без дополнительных операций. В данной работе было установлено, что выходящий в элюат 8-оксихинолин и его комплексы не устойчивы в азотнокислой среде. В 2М HNO_3 раствор меняет окраску уже через час, а через сутки выпадает осадок в виде хлопьев, свидетельствующий о деградации реагента. В среде 5% HNO_3 при температуре $\sim 25^\circ\text{C}$ осадок образуется на третьи сутки. При элюировании Mo, V и W для предотвращения осаждения мы использовали смесь кислот 2М HCl и 0.1М HNO_3 , предложенную в работе [9] с последующим упариванием, как выше описано.

Выбор pH. Количественное извлечение металлов из раствора океанской воды при концентрировании зависит от форм их нахождения в растворе и прочности оксихинолинов, что определяется величиной pH. Большинство металлов осаждаются с 8-НҚ в широких пределах значений pH (4–13). Исключения составляют такие элементы как V(5+), Mo, W и некоторые другие, которые осаждаются и образуют устойчивые комплексы только из слабокислых растворов [1]. Интервалы pH полного осаждения для V, Mo и W составляют 2.7–6.1, 3.3–7.6 и 5.0–5.7 соответственно. Для эффективного отделения изучаемых элементов от щелочноземельных элементов, присутствующих в морской воде, pH не должен превышать 5; чтобы избежать потери V pH не должен быть ниже 3 [9, 12, 38].

Исследование полноты извлечения собственных Mo, W и V из рабочего стандарта океанской воды при концентрировании в интервале pH 3.0–4.5 показало, что наилучшие условия извлечения для всех рассматриваемых элементов находятся при значении pH 4. В дальнейших экспериментах сорбцию оксихинолиновых комплексов на C18 проводили при pH 4.00 ± 0.15 .

Величину бланка (контрольного опыта) определяли анализом деионизированной воды после концентрирования. Бланк составил для Mo – 0.12 нмоль/кг, V – 0.025 нмоль/кг и W – 2.7 пмоль/кг. Предел обнаружения (ПО), рассчитанный как 3 стандартных отклонения бланка ($n = 8$) плюс его среднее, составил для Mo – 0.25 нмоль/кг, V – 0.041 нмоль/кг, W – 5 пмоль/кг. Данный метод определения бланка

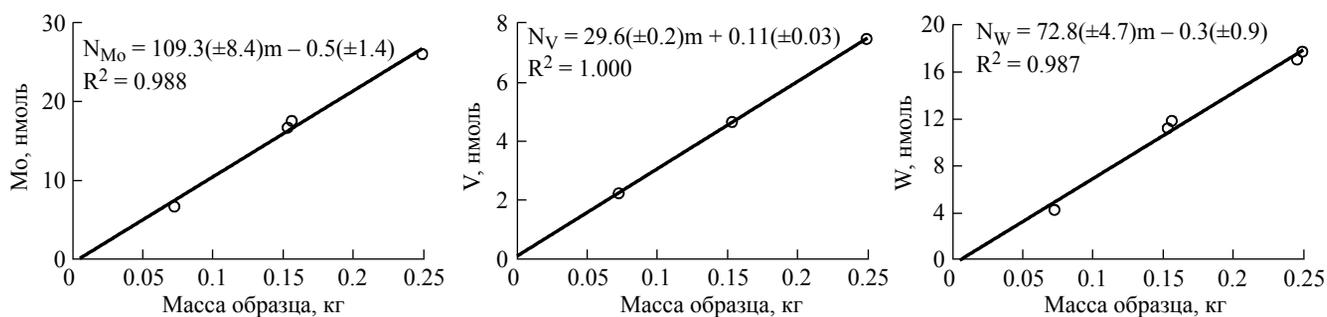


Рис. 2. Зависимость количества элемента (N) в образце морской воды взятой для анализа, от веса этого образца (m). В скобках приведены стандартные отклонения для коэффициента при переменной (среднее содержание элемента в воде) и свободного члена (средний бланк эксперимента).

Таблица 1. Результаты определения Mo , V и W в рабочем стандарте океанской воды, полученные разными методами

Метод	Mo (нмоль/кг)	V (нмоль/кг)	W (пмоль/кг)
Метод добавок	120 ± 10	–	80.6 ± 6.3
Концентрирование без добавок	113	30	76.4
Метод переменного объема (рис. 2)	109.3 ± 8.4	29.6 ± 0.2	72.8 ± 4.7

имеет существенный недостаток, поскольку включает содержание Mo , V и W в деионизированной воде и может зависеть от объема аликвоты. Поэтому был использован метод анализа серии аликвот переменного объема рабочего стандарта [9]. Прямая зависимость между абсолютным содержанием и объемом образца означает, что выход элемента не меняется при разных объемах образца. Наклон графика «количество извлеченного элемента – объем образца» соответствует концентрации анализируемого компонента, а пересечение с осью ординат, – величине бланка с учетом ошибок (рис. 2).

При определении Mo и W значение бланка было отрицательным, и только для V – положительным. Если считать пределом обнаружения 3 стандартных отклонения от величины бланка, то для Mo он составил 4.2 нмоль/кг, для W – 2.7 пмоль/кг и для V – 0.2 нмоль/кг. Для W величина ПО, определенная таким способом, близка к вышеприведенному значению. Для остальных элементов она выше, так как включает погрешности определения каждого отдельного образца. Однако, очевидно, что полученные ПО существенно меньше содержаний элементов в океанской воде. Следовательно, данную методику можно применять для определения Mo , V , W в океанской воде.

Определенные методом варьирования объема концентрации Mo , V и W в рабочем растворе океанской воды (рис. 2) совпадают с ранее

полученными результатами концентрирования без добавок в пределах ошибок анализа (табл. 1).

Правильность и воспроизводимость анализа. Правильность методики была оценена для Mo и W методом добавок. Измерения ИСП-МС проводились без поправок на внутренние стандарты (In и Re). Рассчитанные концентрации Mo и W в морской воде показаны в табл. 2. Коэффициент корреляции между введенными содержаниями элементов и интенсивностью, выраженной в количестве импульсов в секунду, составил 0.99 для обоих элементов. Отношения концентраций полученных прямым концентрированием, к тем, которые получены методом добавок, составили 0.93 и 0.95 для Mo и W соответственно. Для V такой оценки не проводили.

Воспроизводимость метода определения Mo , W и V была рассмотрена при повторных анализах образцов отдельных станций 3 и 16 в течение всего периода исследований. Относительное стандартное отклонение (RSD) составило для: Mo – 4%, V – 4% и W – 13%.

Устойчивость растворов при длительном хранении. В океанской воде элементы находятся как в истинно растворенной форме, так и во взвешенной. Поскольку часть проб была подкислена в судовых условиях, то в случае присутствия взвеси, возможно её частичное или полное растворение с переходом взвешенных элементов в раствор. Для

Таблица 2. Концентрации Mo, V (нмоль/кг), W (пмоль/кг), соленость S (‰) и молярное отношение содержаний Mo/W в поверхностной воде Атлантического океана

№ станции	Координаты	Mo	V	W	S	Mo/W
1	36°44.62'с.ш., 13°36.42'з.д.	99	33	69	37.1	1431
2	32°10.30'с.ш., 14°23.92'з.д.	103	33	68	37.2	1513
3	22°56.20'с.ш., 20°25.37'з.д.	101±4*	32±1	66±8	37.1	1521
4	9°22.73'с.ш., 19°48.69'з.д.	91	28	59	35.4	1548
5	4°59.02'с.ш., 18°15.36'з.д.	93	29	58	34.5	1596
7	0°30.73'с.ш., 16°03.42'з.д.	98 (103)**	30 (30)	55 (58)	36.0	1795
8	4°05.63'ю.ш., 12°25.64'з.д.	102	33	65	36.3	1571
9	10°59.85'ю.ш., 12°45.63'з.д.	108	35	64	35.5	1681
10	17°54.90'ю.ш., 13°24.96'з.д.	95 (103)	32 (34)	56 (60)	37.3	1709
11	22°24.02'ю.ш., 5°31.51'з.д.	99	31	60	36.8	1647
12	25°43.07'ю.ш., 2°21.47'з.д.	106	35	74	35.9	1438
13	29°29.76'ю.ш., 1°09.82'в.д.	99	31	75	35.0	1318
14	33°39.99'ю.ш., 2°34.97'в.д.	96	30	60	35.8	1588
15	36°57.27'ю.ш., 7°19.33'в.д.	94	30	60	35.0	1567
16	35°51.07'ю.ш., 11°04.64'в.д.	98±3	32±1	70±5	36.0	1390
Среднее содержание в поверхностной воде		99±5	32±2	64 ±6		

* Для станций 3 и 16 приведено RSD для $n = 3$.

** В скобках концентрации элементов в «неподкисленных» образцах.

воды Черного моря доля взвешенного молибдена была незначительной [5]. Для Тихого океана позже было показано, что доля взвешенного молибдена и вольфрама также пренебрежимо мала [13]. Это же было показано для V в Тихом и Атлантическом океанах [21]. С другой стороны, возможны процессы полимеризации оксианионов W в кислых средах, что может определять их низкую устойчивость в растворах. Для проверки устойчивости концентраций изучаемых элементов в кислых растворах, параллельно были измерены содержания W, Mo и V в ряде «неподкисленных» проб (станции 7 и 10).

Концентрации Mo, V и W в подкисленных и неподкисленных образцах станций 7 и 10 различаются не более чем на 10% (см. табл. 2), что может быть вполне объяснимо ошибками определения. Эти данные свидетельствуют о незначительном количестве взвешенного вещества в пробах, не влияющего на изменение содержания растворенных элементов, а также об устойчивости изученных оксианионов в растворе океанской воды в течение длительного времени. Сходные данные об устойчивости содержаний Mo (10–300 нМ) и W (100–1000 нМ) в течение 6 месяцев в подкисленном и неподкисленном растворах были получены для родниковой воды [16].

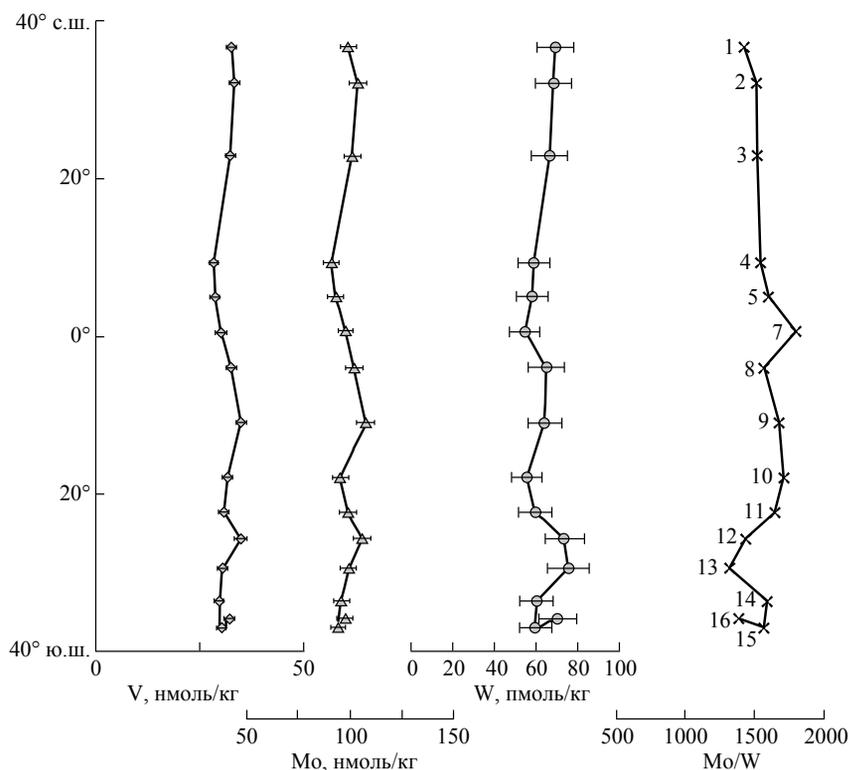


Рис. 3. Изменение содержаний Mo, V и W и мольного отношения Mo/W в поверхностной воде Атлантического океана в зависимости от широты расположения станций (рис. 1).

Атлантический профиль. С использованием предложенной методики были определены концентрации Mo, V и W в поверхностном слое воды открытой части Атлантического океана (рис. 3). Концентрации растворенного молибдена варьируют от 91 до 108 нмоль/кг, и в среднем составляют 99 ± 5 нмоль/кг. Предыдущие исследования показали для поверхностных вод океанов, что содержание Mo меняется от 90 до 113 нмоль/кг [13, 31, 41, 38], в среднем составляя 106 ± 5 нмоль/кг [32]. Эти значения совпадают с нашими и свидетельствуют о гомогенности распределения Mo в окисленных водах океанов. Средняя концентрация V в исследованных образцах составляет 32 ± 2 нмоль/кг, что близко к поверхностным водам северной Атлантики – 34 нмоль/кг [21], но выше чем в водах северо-восточной Атлантики – 22 нмоль/кг по данным [31].

Содержание растворенных Mo и V в поверхностной воде изученного профиля не зависит от солёности образцов. Молибден считается консервативным элементом. Однако по данным [13, 31, 37] содержание Mo практически постоянно, не зависит от глубины исследуемых горизонтов и солёности. Отсутствие зависимости концентраций Mo от солёности связывают

с рядом факторов, таких, как захват фитопланктоном и цианобактериями, реминерализация из биогенных частиц, сорбция/десорбция на/с поверхности Fe-Mn оксигидроксидов [32]. Но, как правило, участие Mo в биохимических процессах не сказывается на его содержании в океанской воде, так как оно превышает необходимое содержание для жизнедеятельности планктона. Концентрации V могут быть, как понижены в поверхностных водах вследствие захвата фитопланктоном, так и повышены из-за антропогенного привноса [11]. Времена пребывания в океанской воде для Mo и V составляют 440 000 и 110 000 лет соответственно [28, 30]. Это значительно больше, чем время пребывания воды в океане (~38 000 лет), что способствует гомогенному распределению этих элементов. На изученном профиле концентрации растворенного Mo коррелируют с концентрациями V (см. Рис. 4а). Очевидно, распределение обоих элементов в поверхностном слое Атлантического океана контролируется процессами физического перемешивания и испарения, что ведет к сходству в их поведении.

Среднее содержание вольфрама в образцах профиля в Атлантике составляет 64 ± 6 пмоль/кг (см. табл. 2, рис. 3). В поверхностной воде Тихого

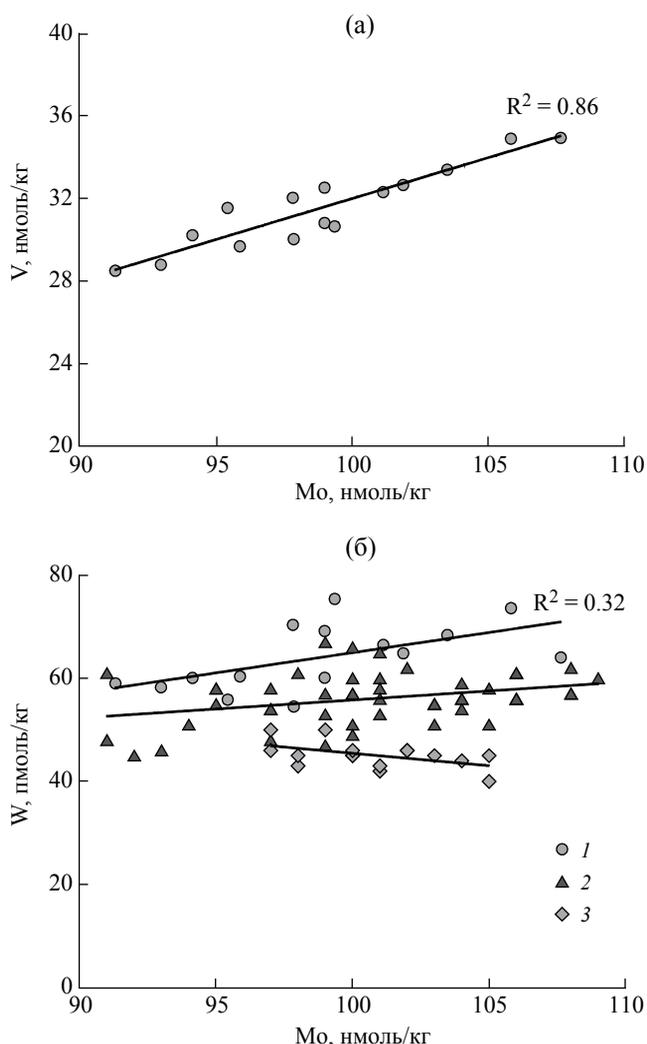


Рис. 4. Концентрации растворенных V (а) и W (б) относительно концентраций Мо в поверхностных водах Атлантического профиля (1). Для вольфрама приведены данные в воде Тихого океана из работ [37] для станций 2, 4 и 7 (2) и [13] для станции 35N (3).

океана содержание W меняется в интервале 41–54 пмоль/кг [13, 37], что близко к нашим данным для Атлантического океана, но систематически ниже. Содержание W в воде открытого океана также не зависит от солёности, если рассматривать данные наших и предыдущих исследований [13, 37].

Мольное отношение Mo/W в поверхностных водах Атлантического океана варьирует от ~1300 до ~1800 (см. табл. 2, рис. 3). Таким образом, содержание W в океанской воде оказывается на три порядка меньше, чем Mo, при сходных содержаниях этих элементов в земной коре. В верхней континентальной коре содержание W 1.9 мкг/г, Mo — 1.1 мкг/г, что даёт мольное отношение 1.1 [35].

В окисленной океанской воде W, как и Mo находится в степени окисления +6 и оба этих элемента образуют оксианионы MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} с похожими химическими свойствами. Несмотря на одинаковые формы нахождения этих элементов в морской воде и кажущееся сходство в химическом поведении, величина их мольного отношения в морской воде говорит о различии в скоростях поступления/удаления этих элементов в океане.

Так, поведение Mo и W начинает различаться уже в речном стоке. По данным для р. Северная Двина более 80% Mo выносимого реками находится в растворённом состоянии, а W на 80% находится во взвешенном состоянии [33]. Взвешенное вещество рек имеет мольное соотношение Mo/W близкое к земной коре: 1.5–2.7. Мольное отношение Mo/W, растворённых в речной воде оценивают от 1 до 60 [22, 24, 33], в среднем составляя около 8 [14]. Концентрации W при этом могут составлять от 22 до 10 000 пмоль/л [13, 22, 33]. Исследование состояния W в воде р. Северная Двина показали, что растворённый W на 30–60% находится в виде коллоидов, а Mo — практически весь в виде свободных ионов MoO_4^{2-} . Поскольку значительная часть растворённого W находится в коллоидном состоянии [33], он будет эффективнее, чем Mo, осаждаться в эстуариях при коагуляции с увеличением солёности воды.

Из окисленной океанской воды растворённые Mo и W активно извлекаются за счёт сорбции на оксигидроксидах железа и марганца [6, 23]. Экспериментальное определение коэффициентов распределения между твёрдой фазой минерала и раствором показали различие в сорбции Mo и W на синтетическом $\delta\text{-MnO}_2$ и ферригидрите [15, 23]. Если для $\delta\text{-MnO}_2$ были получены практически одинаковые коэффициенты распределения для Mo и W, то в случае ферригидрита коэффициенты распределения вольфрама были в два раза выше, чем Mo. Таким образом, вольфрам обогащает оксигидроксида железа в составе осадков, железомарганцевых конкреций и корок. Мольное отношение Mo к W в осадках Тихого океана составляет в среднем 4.9, в осадках Ангольской котловины Атлантического океана — 5.5 [2, 6]. Мольное отношение Mo/W в железомарганцевых корках в среднем составляет 5–13 [18], в микроконкрециях Ангольской котловины — 5–7 [2]. Отсюда следует, что W на 2 порядка больше обогащает Fe-Mn оксигидроксида, чем Mo, относительно их концентраций в океанской воде [6, 23].

Считается, что до 35–50% всего поступающего в океан Mo удаляется из морской воды при ассоциации с оксидами Mn [34]. Остальной Mo (50–65%) переходит в донные отложения

в сульфидных обстановках, со скоростями на 2–3 порядка выше, чем в окисленных [36]. В сульфидных водах Мо из инертной формы MoO_4^{2-} последовательно превращается в ряд тиомолибдатов (вида $\text{MoO}_x\text{S}_{4-x}^{2-x}$, $x = 0-4$), которые начинают активно сорбироваться на поверхностях сульфидов и органическом веществе [5, 19]. Вольфрам, сходным образом, реагирует с растворенным H_2S с образованием ряда тиовольфраматов. Данный процесс приводит к обогащению восстановленных осадков W вследствие сорбции тиовольфраматов [4, 29]. Хотя поведение W в условиях анокии практически не исследовано, не следует исключать возможности воздействия бескислородных условий на извлечение W из морской воды в осадок в масштабах, сопоставимых с извлечением Мо.

Таким образом, различия в формах поступления элементов в океан и эффективности сорбции на оксигидроксидах Fe и Mn в окисленных и восстановленных условиях приводят к значительному фракционированию Мо и W в океане. Следует добавить, что содержания W в поверхностной воде Атлантического океана не проявляют значимой взаимосвязи с содержанием Мо (см. рис. 4б). Аналогичная картина наблюдается и для толщи тихоокеанских вод [13, 37].

По приблизительным оценкам время пребывания W в океане составляет 14000 лет [13]. Это более, чем в два раза меньше времени пребывания океанской воды, и может приводить к неомогенному распределению W в океане. Среднее мольное отношение Мо к W в образцах станций изученного профиля составляет 1550 ± 130 , что меньше значения для Тихого океана (2200 ± 160) [13] при одинаковых содержаниях молибдена. Средний возраст вод в Тихом океане в 1.9 раз больше, чем в Атлантическом [26]. По мере циркуляции вольфрам извлекается из воды за счет сорбции на Fe-Mn оксигидроксидах и обедняет воды, что может приводить к росту соотношения Мо/W от Атлантического к Тихому океану.

ВЫВОДЫ

Разработана экспрессная методика определения Мо, V и W в океанской воде с применением концентрирования методом ТФЭ и последующим определением элементов с помощью ИСП-МС. Предложенная методика по метрологическим характеристикам позволяет использовать её для определения низких содержаний Мо, V и W в океанской воде с фактором концентрирования 47. Средние концентрации элементов в воде поверхности Атлантического океана составили для Мо – 99 нмоль/кг, V – 32 нмоль/кг

и W – 64 пмоль/кг. Мольное отношение Мо/W в поверхностной воде Атлантического океана составляет 1550 ± 130 . При сходном содержании молибдена в воде Тихого и Атлантического океанов, следует отметить заметно более высокое содержание вольфрама в воде Атлантического океана. Поскольку вольфрам быстрее сорбируется на оксигидроксидах железа и марганца, можно предположить, что меньшие содержания вольфрама в Тихом океане являются результатом большего возраста тихоокеанских вод. Обеднение окисленных океанских вод вольфрамом относительно молибдена обусловлено различием в поведении этих элементов в речном стоке, в зоне смешения речных и морских вод и при сорбции на минеральных поверхностях.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-05-00068) и РНФ (грант № 14-50-00095).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Виноградов А.В., Елинсон С.В.* 8-оксихинолин. М.: Наука, 1979. 328 с.
2. *Дубинин А.В., Свальнов В.Н., Бережная Е.Д. и др.* Геохимия редких и рассеянных элементов в осадках и марганцевых микроконкрециях Ангольской котловины // Литология и полезн. ископаемые. 2013. № 3. С. 191–214.
3. *Иванов В.М., Мамедова А.М.* Пирогаллоловый красный и бромпирогаллоловый красный в новых оптических методах определения молибдена (VI) и вольфрама (VI) // Журн. аналит. химии. 2006. Т. 61. № 3. С. 261–268.
4. *Пилипчук М.Ф., Волков И.И.* Вольфрам в современных осадках Черного моря // Докл. АН СССР. 1966. Т. 167 № 2. С. 430–433.
5. *Пилипчук М.Ф., Волков И.И.* Геохимия молибдена в Черном море // Литология и полезн. ископаемые. 1968. № 4. С. 5–27.
6. *Стрекопытов С.В.* Молибден и вольфрам в океанических осадках и конкрециях // Геохимия. 1998. № 9. С. 936–943.
7. *Стрекопытов С.В., Дубинин А.В.* Определение Zr, Hf, Mo, W и Th в стандартных образцах океанских отложений методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 12. С. 1296–1299.
8. *Abbas G., Ouddane B., Fischer J.C.* Determination of total and labile fraction of metals in seawater using solid phase extraction and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // J. Anal. At. Spec. 2002. V. 17. P. 1354–1358.

9. Akatsuka K., McLaren J.W., Lam J.W., Berman S.S. Determination of iron and ten other trace elements in Open Ocean seawater reference material NASS-3 by inductively coupled plasma mass spectrometry // *J. Anal. At. Spec.* 1992. V. 7. P. 889–894.
10. Collier R.W. Particulate and dissolved vanadium in the North Pacific Ocean // *Nature*. 1984. V. 309. P. 441–444.
11. Cutter G.A. Metalloids and oxyanions / Marine chemistry and geochemistry / Eds. Steele J.H. et al. Amsterdam: Academic Press, 2010. P. 64–71.
12. Firdaus M.L., Norisuye K., Sato T., Urushihara S. et al. Preconcentration of Zr, Hf, Nb, Ta and W in seawater using solid-phase extraction on TSK-8-hydroxyquinoline resin and determination by inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Anal. Chim. Acta*. 2007. V.583. P. 296–302.
13. Firdaus M.L., Norisuye K., Nakagawa Y. et al. Dissolved and Labile Particulate Zr, Hf, Nb, Ta, Mo and W in the Western North Pacific Ocean // *J. Oceanogr.* 2008. V. 64. P. 247–257.
14. Gaillardet J., Viers J., Dupre B. Trace Elements in River Waters // *Treatise on Geochemistry* / Eds. Holland H.D., Turekian K.K. Amsterdam: Elsevier, 2003. V. 5. P. 225–272.
15. Gustafsson J.P. Modelling molybdate and tungstate adsorption to ferrihydrite // *Chem. Geol.* 2003. V. 200. P. 105–115.
16. Hall G.E.M., Jefferson C.W., Michel F.A. Determination of W and Mo in natural spring waters by ICP-AES and ICP-MS: Application to South Nahanni river area, N.W.T., Canada // *J. Geochem. Explor.* 1988. V. 30. P. 63–84.
17. Hastings D.W., Emerson S.R., Nelson B.K. Determination of Picogram Quantities of Vanadium in Calcite and Seawater by Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Electrothermal Vaporization // *Anal. Chem.* 1996. V. 68. P. 371–377.
18. Hein J.R., Koschinsky A., Bau M. et al. Cobalt-Rich Ferromanganese crusts in the Pacific / Ed. Cronan D.S. Handbook of Marine mineral deposits. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1999. P. 239–279.
19. Helz G.R., Bura-Nakic E., Mikac N. et al. New model for molybdenum behavior in euxinic waters // *Chem. Geol.* 2011. V. 284. P. 323–332.
20. Huang C., Lee N., Lin S. et al. Determination of vanadium, molybdenum and tungsten in complex matrix samples by chelation ion chromatography and on-line detection with inductively coupled plasma mass spectrometry // *Anal. Chim. Acta*. 2002. V. 466. P. 161–174.
21. Jeandel C., Caisso M., Minster J.F. Vanadium behavior in the global ocean and in the Mediterranean Sea // *Mar. Chem.* 1987. V. 21. P. 51–74.
22. Johannesson K.H., Lyons W.B., Graham E.Y. et al. Oxyanion Concentrations in Eastern Sierra Nevada Rivers – 3. Boron, Molybdenum, Vanadium, and Tungsten // *Aquat. Geochem.* 2000. V. 6. P. 19–46.
23. Kashiwabara T., Takahashi Y., Marcus M.A. et al. Tungsten species in natural ferromanganese oxides related to its different behavior from molybdenum in oxic ocean // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2013. V. 106. P. 364–378.
24. Konhauser K.O., Fyfe W.S., Kronberg B.I. Multi-element chemistry of some Amazonian waters and soils // *Chem. Geol.* 1994. V.111. P. 155–175.
25. Li Y.-H., Schoonmaker J.E. Chemical composition and mineralogy of marine sediments // *Treatise on Geochemistry* / Eds. Holland H., Turekian K. Amsterdam: Elsevier, 2003. V. 7. P. 1–35.
26. Matsumoto K. Radiocarbon-based circulation age of the world oceans // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. P. 1–7.
27. McLeod C.W., Otsuki A., Okamoto K. et al. Simultaneous determination of trace metals in sea water using dithiocarbamate pre-concentration and inductively coupled plasma emission spectrometry // *Analyst*. 1981. V. 106. P. 419–428.
28. Miller C.A., Peucker-Ehrenbrink B., Walker B.D. et al. Re-assessing the surface cycling of molybdenum and rhenium // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2011. V. 75. P. 7146–7179.
29. Mohajerin T.J., Helz G.R., White C.D. et al. Tungsten speciation in sulfidic waters: Determination of thio-tungstate formation constants and modelling their distribution in natural waters // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2014. V. 144. P. 157–172.
30. Morford J.L., Emerson S. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1999. V. 63. P. 1735–1750.
31. Morris A.W. Dissolved molybdenum and vanadium in the northeast Atlantic Ocean // *Deep-Sea Res.* 1975. V. 22. P. 49–54.
32. Nakagawa Y., Takano S., Firdaus M. et al. The molybdenum isotopic composition of the modern ocean // *Geochem. J.* 2012. V. 46. P. 131–141.
33. Pokrovsky O.S., Viersa J., Shirokova L.S. et al. Dissolved, suspended, and colloidal fluxes of organic carbon, major and trace elements in the Severnaya Dvina River and its tributary // *Chem. Geol.* 2010. V. 273. P. 136–149.
34. Poulson Brucker R.L., McManus J., Severmann S. et al. Molybdenum behavior during early diagenesis: Insights from Mo isotopes // *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2009. V. 10. Q06010.
35. Rudnick R.L., Gao S. Composition of the Continental Crust // *Treatise on Geochemistry* / Eds. Holland H.D., Turekian K.K. Amsterdam: Elsevier, 2003. V. 3. P. 1–64.

36. *Scott C., Lyons T.W.* Contrasting molybdenum cycling and isotopic properties in euxinic versus non-euxinic sediments and sedimentary rocks: refining the paleoproxies // *Chem. Geol.* 2012. V. 324. P. 19–27.
37. *Sohrin Y., Isshiki K., Kuwamoto T. et al.* Tungsten in North Pacific waters // *Mar. Chem.* 1987. V. 22. P. 95–103.
38. *Sohrin Y., Matsui M., Nakayama E.* Contrasting behavior of tungsten and molybdenum in the Okinawa Trough, the East China Sea and the Yellow Sea // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1999. V. 63. P. 3457–3466.
39. *Wang D., Sañudo-Wilhelmy S.* Development of an analytical protocol for the determination of V(IV) and V(V) in seawater: Application to coastal environments // *Mar. Chem.* 2008. V. 112. P. 72–80.
40. *Wang D., Aller R.C., Sañudo-Wilhelmy S.A.* A new method for the quantification of different redox-species of molybdenum (V and VI) in seawater // *Mar. Chem.* 2009. V.113. P. 250–256.
41. *Yamazaki H., Gohda S.* Distribution of dissolved molybdenum in the Seto Inland Sea, the Japan Sea, the Bering Sea and the Northwest Pacific Ocean // *Geochim. J.* 1990. V. 24. P. 273–281.
42. http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/sample_query_pref.asp (April 12th, 2015)

Analysis of Molybdenum, Tungsten and Vanadium in Surface Waters of the Atlantic Ocean Using Solid Phase Extraction With 8-Hydroxyquinoline and ICP MS Detection

M.N. Rimskaya-Korsakova, E.D. Berezhnaya, A.V. Dubinin

This paper describes the development of analytical technique to determine ultratrace concentrations of Mo, V and W found in ocean water. 8-hydroxyquinoline was used for solid phase extraction of the complexes with these elements onto silica-bonded C18 columns followed by inductively coupled plasma mass spectrometry detection. The technique utilizes 150 ml of seawater; after elution and sample preparation, preconcentration factor 50 is obtained. Detection limits for Mo, V and W are 0.25 nmol/kg, 0.041 nmol/kg and 5 pmol/kg respectively. Dissolved Mo, V and W concentrations in surface seawater from Atlantic Ocean transect were determined. The ranges of studied elements concentrations were: Mo – 91–108 nmol/kg, V – 28–35 nmol/kg and W – 55–75 pmol/kg along the profile. The Mo/W ratio in the surface water changes from ca. 1300 to 1800 along the profile in the Atlantic Ocean.