

УДК 543

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СХЕМ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ФОРМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ В РЕЖИМЕ ДИНАМИЧЕСКОГО ЭКСТРАГИРОВАНИЯ

© 2021 г. Ю. Н. Шатрова<sup>a, \*</sup>, Р. Х. Дженлода<sup>a</sup>, Н. Н. Федюнина<sup>b</sup>,  
В. К. Карандашев<sup>b, c</sup>, П. С. Федотов<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук  
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”  
Ленинский просп., 4, Москва, 119049 Россия

<sup>c</sup>Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук  
ул. Институтская, 6, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

\*e-mail: shatrovajun@gmail.com

Поступила в редакцию 02.04.2021 г.

После доработки 26.04.2021 г.

Принята к публикации 26.04.2021 г.

Редкоземельные элементы (РЗЭ) в настоящее время используют в составе удобрений, однако их поведение в системе “почва–растение” остается малоизученным. Важной задачей остается оценка связывания РЗЭ с различными органоминеральными фазами почв. На примере дерново-подзолистой почвы и типичного чернозема проведено сравнительное изучение двух схем фракционирования форм РЗЭ в почвах в режиме динамического экстрагирования. По пятистадийной схеме с применением 0.05 М раствора  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 0.43 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 0.1 М раствора  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  (рН 3.6), 0.1 М раствора  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (рН 11.0) и 0.1 М раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  (рН 3.2) выделяли соответственно пять экстрагируемых фракций, которые можно условно назвать обменной, специфически сорбированной, связанной с оксидами марганца, связанной с органическим веществом и связанной с аморфными и слабо окристаллизованными оксидами железа и алюминия. По четырехстадийной схеме с применением 0.05 М раствора  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 0.1 М лимонной кислоты, 0.05 М раствора  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  (рН 2.0) и 1.4 М  $\text{HNO}_3$  выделяли соответственно обменные ионы, связанную с карбонатами, восстанавливаемую и кислоторастворимую фракции. Содержание элементов в исходных образцах и вытяжках определяли методами атомно-эмиссионной спектрометрии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Согласно полученным данным, при использовании пятистадийной схемы основной экстрагируемой формой РЗЭ (до 40% от валового содержания) являются металлоорганические комплексы, экстрагируемые 0.1 М раствором пирофосфата калия. При использовании четырехстадийной схемы основная доля РЗЭ (до 30%) извлекается 1.4 М азотной кислотой. На примере La, Ce, Nd проведено сопоставление двух схем. Показано, что содержание РЗЭ, извлекаемых азотной кислотой (четырёхстадийная схема), соответствует содержанию РЗЭ, извлекаемых пирофосфатом (пятистадийная схема). Кроме этого, применение 0.05 М раствора  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  при рН 2.0 (четырёхстадийная схема) и 0.1 М раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  при рН 3.2 (пятистадийная схема) также приводит к сходным результатам. Таким образом, обе схемы могут быть использованы при динамическом фракционировании форм РЗЭ в почвах. Пятистадийная схема, однако, является предпочтительной, поскольку применяемые реагенты достаточно селективны по отношению к растворяемым органоминеральным фазам почв, что позволяет получить более четкую картину распределения форм РЗЭ.

**Ключевые слова:** динамическое фракционирование форм элементов, экстрагирование, почвы, редкоземельные элементы, вращающаяся спиральная колонка.

DOI: 10.31857/S0044450221100108

К редкоземельным элементам (РЗЭ) относятся 14 лантаноидов, Sc и Y. Естественным источником поступления РЗЭ в почвы являются подстилающие породы. Основным антропогенным источникам РЗЭ в почвах являются удобрения,

заметный вклад может вносить загрязнение почв фосфогипсом (отходом производства минеральных удобрений) [1, 2]. В настоящее время поведение РЗЭ в системе “почва–растение” остается малоизученным.

В целом данных о валовом содержании элементов в почвах пока недостаточно для оценки их связывания с различными органоминеральными фазами почв и, следовательно, подвижности и потенциальной биологической доступности. Для получения этой информации используют последовательное экстрагирование, в ходе которого образец почвы подвергают воздействию различных выщелачивающих реагентов [3]. Реагенты, применяемые в схемах последовательного экстрагирования, имитируют условия высвобождения элементов, связанных с различными компонентами почв, при возможном изменении условий окружающей среды, таких как ионный состав почвенного раствора, рН, окислительно-восстановительный потенциал [4].

Согласно рекомендациям ИЮПАК последовательное экстрагирование форм элементов из почв относится к методам фракционирования элементов [5]. Главным принципом такого фракционирования является то, что каждый последующий выщелачивающий реагент должен быть либо сильнее предыдущего по химическому воздействию, либо иметь другую природу [4]. Выщелачивающие растворы применяют в порядке увеличения их реакционной способности: от растворов нейтральных солей до сильных кислот. При этом уменьшается подвижность и биологическая доступность извлекаемых элементов: от подвижной фракции (обменные ионы) до неподвижной (элементы, входящие в состав кристаллической решетки минералов) [6].

В большинстве работ, посвященных фракционированию РЗЭ в почвах, применяют схемы, изначально предложенные для фракционирования тяжелых металлов (ТМ) [6–9], в основном это схемы ВСР [10] и Тессье [11]. Недавно Миттермюллер и соавт. [12] разработали схему фракционирования именно для РЗЭ с акцентом на оценку их подвижности и потенциальной биологической доступности.

Последовательное экстрагирование (фракционирование) элементов обычно проводят в статическом режиме, который неизбежно влечет за собой проблемы реадсорбции элементов и перекрывания выделяемых фракций. Это может привести к некорректной оценке содержания элементов, связанных с различными органоминеральными фазами почв. Динамический режим фракционирования позволяет избежать таких проблем, поскольку он обеспечивает высвобождение элементов при постоянном обновлении растворов реагентов, т.е. в условиях, сопоставимых с природными [3].

Цель настоящей работы – сравнительное изучение двух перспективных схем фракционирования РЗЭ в почвах с использованием режима динамического экстрагирования. В качестве первой

схемы выбрали последовательность реагентов, предложенную Федотовым и соавт. [13] для фракционирования форм ТМ. Согласно данной схеме, уже опробованной при динамическом фракционировании форм РЗЭ [14, 15], выделяют пять экстрагируемых фракций, которые можно условно назвать обменной, специфически сорбированной, связанной с оксидами марганца, связанной с органическим веществом и связанной с аморфными и слабо окристаллизованными оксидами железа и алюминия, с применением соответственно 0.05 М раствора  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 0.43 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 0.1 М раствора  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  (рН 3.6), 0.1 М раствора  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (рН 11.0) и 0.1 М раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  (рН 3.2). По второй схеме, разработанной Миттермюллером и соавт. [12] для фракционирования форм РЗЭ, выделяют легкорастворимые соединения и обменные ионы, связанную с карбонатами, восстанавливаемую и кислоторастворимую фракции с применением соответственно 0.05 М раствора  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 0.1 М лимонной кислоты, 0.05 М раствора  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  (рН 2.0) и 1.4 М  $\text{HNO}_3$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Исследуемые образцы.** Объектами исследования были образцы фоновых незагрязненных почв – дерново-подзолистой и чернозема. Образец сельскохозяйственной дерново-подзолистой почвы отбирали из поверхностного горизонта (0–20 см) на экспериментальной площадке Почвенного института им. В.В. Докучаева РАН в Московской области. Образец типичного чернозема отбирали в лесополосе в Курской области (также из поверхностного горизонта). Свойства данных почв подробно описаны ранее [15]. Исходные образцы почв сушили на воздухе, растирали и просеивали через сито с диаметром отверстий 0.25 мм.

**Реагенты.** Для приготовления экстрагирующих растворов использовали реагенты квалификации ос. ч.: нитрат кальция, уксусную кислоту, гидроксилamina гидрохлорид, пиррофосфат калия, ацетат аммония, гидроксид калия, азотную кислоту, лимонную кислоту. Растворы готовили каждый месяц применением сверхчистой воды (Type I. ASTM D1193) с удельным сопротивлением 18.2 Мом/см (Millipore Simplicity. Франция). Квалификация реагентов, используемых для кислотного разложения твердых образцов, подробно описана ниже.

**Динамическое фракционирование форм элементов.** Для динамического фракционирования форм элементов использовали планетарную центрифугу, оснащенную спиральной вращающейся колонкой из политетрафторэтилена внутренним диаметром 1.6 мм и объемом 30 мл с учетом подводящих путей (Институт аналитического приборостроения).

ростроения РАН, Россия). Подробное описание устройства приведено в работах [14, 16].

Перед началом работы колонку промывали раствором, состоящим из 150 мл этанола, 20 мл азотной кислоты и 330 мл сверхчистой воды в течение 1 ч со скоростью потока 1 мл/мин, затем в течение 30 мин сверхчистой водой. После этого колонку заполняли 10 мл 0.05 М раствора  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . В тefлоновую пробирку помещали образец почвы массой 500 мг, добавляли 5 мл 0.05 М раствора  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Полученную суспензию вводили в колонку со скоростью потока 1 мл/мин, затем в пробирку добавляли еще 5 мл 0.05 М раствора  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , чтобы удалить частицы почвы со стенок пробирки. Эту суспензию также вводили в колонку. Затем с этой же скоростью прокачивали 10 мл того же элюента. После этого колонку приводили во вращение (650 об/мин) и через 5 мин начинали подавать 0.05 М раствор  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  с помощью перистальтического насоса со скоростью 1 мл/мин. Каждый следующий выщелачивающий раствор (элюент) подавали с той же скоростью без остановки устройства. Для построения кривых элюирования РЗЭ отбирали последовательно фракции элюата объемом 15 мл. После окончания экстрагирования образец почвы удаляли из остановленной колонки путем прокачивания сверхчистой воды со скоростью 30 мл/мин и центрифугировали при скорости вращения 2500 об/мин в течение 15 мин. Затем образец (остаточную фракцию) подвергали кислотному разложению. Каждый опыт повторяли три раза.

**Определение содержания элементов в исходном образце, экстрагируемых и остаточной фракциях.** Содержание элементов в исходных образцах и остаточной фракции определяли методами атомно-эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП). Образцы помещали в тefлоновые стаканы объемом 50 мл, добавляли 0.5 мл  $\text{HClO}_4$  (хлорная кислота, 70%, Suprapur, Merck), 3 мл  $\text{HF}$  (плавиковая кислота, 40%, ISO, Merck), 0.5 мл  $\text{HNO}_3$  (азотная кислота, 65%, макс. 0.0000005% Hg, ISO, Merck) и 0.1 мл раствора изотопов  $\text{Nd}^{146}$ ,  $\text{Dy}^{161}$ ,  $\text{Yb}^{174}$ , необходимых для контроля полноты разложения. Затем образцы кипятили при 180–200°C до появления густых паров белого цвета. После охлаждения проб в химические стаканы добавляли по 3 мл деионизованной воды и снова упаривали образцы. После этого добавляли 2 мл  $\text{HCl}$  (соляная кислота, 37%, ISO, Merck) 0.2 мл 0.1 М  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и растворы упаривали до объема 0.6 мл каждый. Полученные растворы переносили в полиэтиленовые бюксы, добавляли 0.2 мл стандартного раствора, содержащего 1 мг/л индия (в качестве внутреннего стандарта) и доводили объем растворов деионизованной водой до 20 мл [17]. Процедуру разложения контрольных растворов (без добавле-

ния образца) проводили в трех тefлоновых стаканах. Правильность результатов контролировали анализом стандартного образца Трапп СТ-2а (ГСО 8671-2005). Результаты определения элементов в стандартном образце попали в доверительный интервал аттестованного значения.

Содержание элементов в выделенных фракциях определяли методом МС-ИСП (Agilent 7900, Япония) при следующих параметрах работы прибора: выходная мощность генератора 1550 Вт, микроконцентрический распылитель MicroMist, кварцевая охлаждаемая распылительная камера (2 С), расход плазмообразующего потока аргона 15 л/мин, расход потока аргона в распылителе 1.01 л/мин, скорость подачи анализируемого образца 1 мл/мин. В качестве внутреннего стандарта применяли родий. Все растворы экстрактов подкисляли 20 мкл 65%-ной  $\text{HNO}_3$  (макс. 0.0000005% Hg, ISO, Merck). Контрольные растворы каждого экстрагента анализировали совместно с растворами соответствующих фракций.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Динамическое фракционирование форм РЗЭ в исследуемых образцах почв.** Результаты динамического фракционирования форм РЗЭ, полученные при использовании двух последовательностей реагентов, представлены в табл. 1 и 2. Как видно, суммарное содержание РЗЭ в экстрагируемых и остаточной фракциях удовлетворительно соответствует валовому содержанию элементов. Степень извлечения РЗЭ при применении 5-стадийной схемы составляет от 89 до 110% от их валового содержания. Для 4-стадийной схемы эта величина составляет 81–108%. Такая погрешность является вполне приемлемой при использовании схем последовательного экстрагирования [14, 18] и подтверждает достоверность полученных результатов.

На рис. 1 представлены кривые элюирования РЗЭ из образцов дерново-подзолистой почвы и типичного чернозема, полученные при динамическом фракционировании с применением 5- и 4-стадийной схем экстрагирования. В качестве примера приведены кривые для La, Ce и Nd как наиболее представительных элементов, принадлежащих к группе РЗЭ [1, 19]. Как видно из рис. 1, при использовании 5-стадийной схемы основная часть экстрагируемых РЗЭ высвобождается в виде металлорганических комплексов, извлекаемых 0.1 М раствором пиррофосфата калия. В черноземе преобладают металлорганические комплексы РЗЭ (от 15 до 25% от валового содержания элементов). Около 3% РЗЭ связано с аморфными и слабокристаллизованными оксидами железа и алюминия (умеренно восстанавливаемая фракция) в обоих образцах почв. Для дерново-подзо-

Таблица 1. Результаты фракционирования форм РЗЭ (мг/кг) по пятистадийной схеме\* ( $n = 3, P = 0.95$ ) [15]

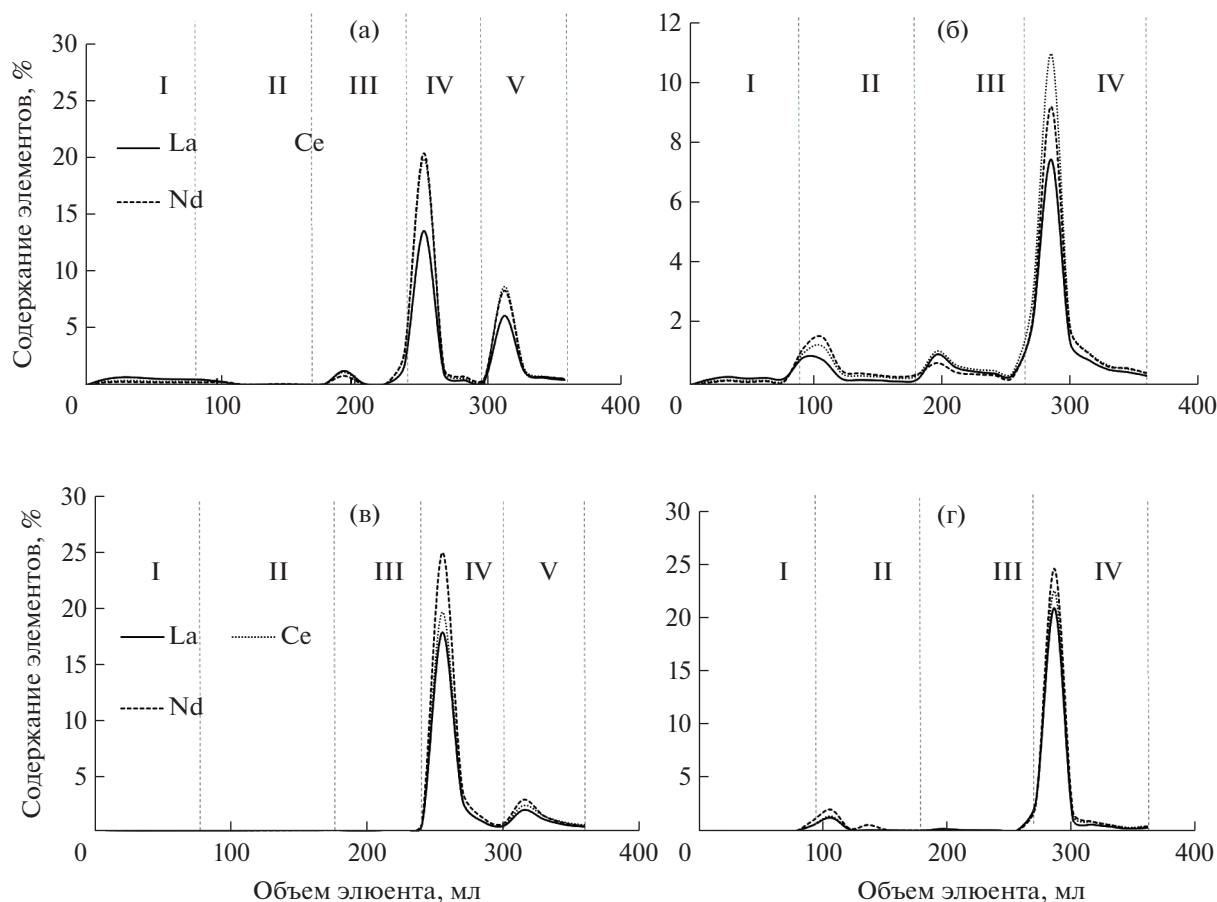
Элемент	I Водорастворимая и обменная фракции (0.05 М р-р $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ )	II Кислоторастворимая фракция (0.43 М $\text{CH}_3\text{COOH}$ )	III Легко восстанавливаемая фракция (0.1 М р-р $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , рН 3.6)	IV Фракция, экстрагируемая пирофосфатом калия (0.1 М р-р $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , рН 11.0)	V Умеренно-восстанавливаемая фракция (0.1 М р-р $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , рН 3.2)	Остаточная фракция	Сумма экстрагируемых и остаточной фракции	Валовое содержание	Степень извлечения, %
Дерново-подзолистая почва									
La	0.18 ± 0.02	0.16 ± 0.02	0.25 ± 0.03	2.5 ± 0.2	0.9 ± 0.1	23 ± 2	27 ± 3	28 ± 3	98
Ce	0.21 ± 0.05	0.32 ± 0.03	0.45 ± 0.05	7.2 ± 0.6	2.5 ± 0.3	47 ± 3	58 ± 5	60 ± 5	97
Pr	0.020 ± 0.002	0.035 ± 0.005	0.036 ± 0.005	0.10 ± 0.02	0.25 ± 0.01	5.0 ± 0.5	6.0 ± 0.7	6.2 ± 0.5	97
Nd	0.062 ± 0.005	0.12 ± 0.01	0.14 ± 0.02	3.0 ± 0.3	1.0 ± 0.2	20 ± 2	24 ± 2	24 ± 2	100
Sm	0.007 ± 0.001	0.020 ± 0.002	0.023 ± 0.001	0.8 ± 0.1	0.14 ± 0.02	3.6 ± 0.4	4.6 ± 0.4	4.6 ± 0.4	99
Eu	<ПО	<ПО	<ПО	0.13 ± 0.02	0.040 ± 0.004	0.65 ± 0.01	0.8 ± 0.1	0.8 ± 0.1	101
Gd	0.011 ± 0.001	0.024 ± 0.001	0.030 ± 0.003	0.63 ± 0.07	0.15 ± 0.02	3.0 ± 0.2	3.7 ± 0.3	3.5 ± 0.4	105
Tb	<ПО	<ПО	<ПО	0.10 ± 0.02	0.022 ± 0.002	0.42 ± 0.04	0.52 ± 0.05	0.54 ± 0.04	95
Dy	<ПО	0.020 ± 0.002	0.025 ± 0.005	0.50 ± 0.05	0.12 ± 0.01	2.5 ± 0.3	3.2 ± 0.4	3.1 ± 0.3	102
Ho	<ПО	<ПО	<ПО	0.10 ± 0.02	0.017 ± 0.002	0.52 ± 0.05	0.63 ± 0.06	0.58 ± 0.04	107
Er	<ПО	0.011 ± 0.001	0.017 ± 0.002	0.34 ± 0.04	0.05 ± 0.005	1.5 ± 0.1	2.0 ± 0.2	1.8 ± 0.2	108
Tm	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	0.24 ± 0.02	0.24 ± 0.05	0.30 ± 0.02	89
Yb	<ПО	0.007 ± 0.001	0.010 ± 0.001	0.20 ± 0.02	0.024 ± 0.002	1.7 ± 0.2	2.0 ± 0.2	2.0 ± 0.2	95
Lu	<ПО	<ПО	<ПО	0.030 ± 0.004	<ПО	0.30 ± 0.03	0.30 ± 0.02	0.30 ± 0.05	101
Типичный чернозем									
La	0.10 ± 0.01	0.063 ± 0.005	0.066 ± 0.007	7.0 ± 0.5	1.5 ± 0.1	21 ± 2	30 ± 3	31 ± 3	97
Ce	0.13 ± 0.01	0.23 ± 0.02	0.10 ± 0.01	16. ± 2	3.6 ± 0.3	44. ± 4	64 ± 5	65 ± 6	99
Pr	0.013 ± 0.001	0.016 ± 0.001	0.008 ± 0.001	2.0 ± 0.2	0.42 ± 0.04	4.7 ± 0.3	7.2 ± 0.7	7.3 ± 0.7	98
Nd	0.060 ± 0.005	0.070 ± 0.005	0.032 ± 0.002	8 ± 1	1.7 ± 0.2	18 ± 2	27 ± 2	28 ± 4	101
Sm	0.012 ± 0.001	0.020 ± 0.002	0.008 ± 0.001	1.8 ± 0.2	0.40 ± 0.03	3.2 ± 0.4	5.5 ± 0.5	5.5 ± 0.4	99
Eu	0.007 ± 0.001	<ПО	<ПО	0.36 ± 0.03	0.08 ± 0.01	0.62 ± 0.05	1.0 ± 0.1	0.98 ± 0.08	110
Gd	0.012 ± 0.001	0.012 ± 0.001	0.008 ± 0.001	1.7 ± 0.2	0.42 ± 0.05	2.6 ± 0.	4.8 ± 0.5	4.4 ± 0.4	110
Tb	<ПО	<ПО	<ПО	0.22 ± 0.02	0.064 ± 0.007	0.36 ± 0.03	0.65 ± 0.05	0.65 ± 0.05	100
Dy	0.007 ± 0.001	0.007 ± 0.001	0.006 ± 0.001	1.4 ± 0.1	0.36 ± 0.05	2.2 ± 0.2	3.9 ± 0.3	3.7 ± 0.3	107
Ho	<ПО	<ПО	<ПО	0.23 ± 0.02	0.066 ± 0.005	0.43 ± 0.05	0.73 ± 0.08	0.70 ± 0.05	106
Er	0.0034 ± 0.0004	0.013 ± 0.003	<ПО	0.80 ± 0.07	0.17 ± 0.02	1.4 ± 0.1	2.4 ± 0.1	2.1 ± 0.2	113
Tm	<ПО	<ПО	<ПО	0.08 ± 0.001	0.020 ± 0.001	0.21 ± 0.02	0.31 ± 0.03	0.29 ± 0.02	107
Yb	<ПО	0.006 ± 0.001	<ПО	0.60 ± 0.05	0.10 ± 0.01	1.5 ± 0.1	2.2 ± 0.2	2.2 ± 0.2	99
Lu	<ПО	<ПО	<ПО	0.10 ± 0.02	0.011 ± 0.001	0.23 ± 0.02	0.33 ± 0.03	0.31 ± 0.03	106

\* Название фракций дано согласно источнику [15].

Таблица 2. Результаты фракционирования форм РЗЭ (мг/кг) по четырехстадийной схеме\* ( $n = 3, P = 0.95$ )

Элемент	I Легкорастворимые соединения и обменные ионы (0.05 М р-р Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	II Фракция, связанная с карбонатами и комплексные соединения (0.1 М лимонная кислота)	III Восстанавливаемая фракция (0.05 М р-р NH <sub>2</sub> OH·HCl, рН 2.0)	IV Кислото- растворимая фракция (1.4 М HNO <sub>3</sub> )	Остаточная фракция	Сумма экстрагируемых и остаточной фракции	Валовое содержание	Степень извлече- ния, %
Дерново-подзолистая почва								
La	0.40 ± 0.05	0.50 ± 0.02	0.9 ± 0.1	2.5 ± 0.2	20 ± 4	24 ± 2	28 ± 3	86
Ce	0.53 ± 0.10	1.6 ± 0.1	2.4 ± 0.5	6.7 ± 0.5	40 ± 5	51 ± 3	60 ± 5	85
Pr	0.044 ± 0.005	0.20 ± 0.01	0.17 ± 0.02	0.70 ± 0.04	4.2 ± 0.3	5.3 ± 0.6	6.2 ± 0.5	86
Nd	0.15 ± 0.02	0.80 ± 0.03	0.65 ± 0.13	2.6 ± 0.1	16 ± 2	20 ± 3	24 ± 2	83
Sm	<ПО	0.21 ± 0.01	0.14 ± 0.02	0.52 ± 0.05	3.0 ± 0.5	3.9 ± 0.3	4.6 ± 0.4	83
Eu	<ПО	0.06 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.11 ± 0.02	0.55 ± 0.04	0.76 ± 0.05	0.8 ± 0.1	94
Gd	0.030 ± 0.005	0.20 ± 0.02	0.13 ± 0.02	0.43 ± 0.01	2.2 ± 0.4	3.0 ± 0.4	3.5 ± 0.4	84
Tb	<ПО	0.04 ± 0.01	0.020 ± 0.005	0.054 ± 0.010	0.33 ± 0.06	0.45 ± 0.09	0.54 ± 0.04	81
Dy	0.020 ± 0.003	0.18 ± 0.01	0.10 ± 0.02	0.31 ± 0.04	2.0 ± 0.4	2.6 ± 0.2	3.1 ± 0.3	83
Ho	<ПО	0.035 ± 0.002	0.017 ± 0.002	0.05 ± 0.01	0.42 ± 0.07	0.52 ± 0.02	0.58 ± 0.04	88
Er	0.010 ± 0.002	0.10 ± 0.01	0.042 ± 0.005	0.12 ± 0.01	1.3 ± 0.3	1.6 ± 0.1	1.8 ± 0.2	85
Tm	<ПО	0.014 ± 0.001	<ПО	0.014 ± 0.002	0.20 ± 0.03	0.23 ± 0.01	0.30 ± 0.02	85
Yb	<ПО	0.084 ± 0.002	0.028 ± 0.004	0.08 ± 0.01	1.5 ± 0.3	1.7 ± 0.3	2.0 ± 0.2	82
Lu	<ПО	0.012 ± 0.001	0.90 ± 0.15	0.012 ± 0.002	0.23 ± 0.03	0.25 ± 0.02	0.30 ± 0.05	85
Типичный чернозем								
La	0.12 ± 0.02	0.70 ± 0.06	2.2 ± 0.3	6.7 ± 0.5	17 ± 1	27 ± 2	31 ± 3	87
Ce	0.140 ± 0.020	1.50 ± 0.04	4.2 ± 0.8	16 ± 2	36 ± 1	58 ± 1	65 ± 6	89
Pr	0.016 ± 0.003	0.220 ± 0.003	0.46 ± 0.08	2.0 ± 0.2	4.0 ± 0.5	6.6 ± 0.5	7.3 ± 0.7	91
Nd	0.062 ± 0.010	1.00 ± 0.11	1.8 ± 0.3	8.0 ± 0.5	14.8 ± 0.3	25.7 ± 0.1	28 ± 4	93
Sm	0.010 ± 0.002	0.22 ± 0.01	0.35 ± 0.06	1.6 ± 0.1	2.7 ± 0.2	4.9 ± 0.1	5.5 ± 0.4	89
Eu	0.020 ± 0.002	0.067 ± 0.008	0.083 ± 0.013	0.35 ± 0.02	0.472 ± 0.054	1.0 ± 0.2	0.98 ± 0.08	101
Gd	0.014 ± 0.003	0.22 ± 0.02	0.34 ± 0.05	1.5 ± 0.2	2.2 ± 0.4	4.3 ± 0.5	4.4 ± 0.4	98
Tb	<ПО	0.040 ± 0.006	0.051 ± 0.006	0.30 ± 0.05	0.30 ± 0.04	0.70 ± 0.01	0.65 ± 0.05	108
Dy	0.007 ± 0.001	0.20 ± 0.01	0.30 ± 0.04	1.3 ± 0.2	1.7 ± 0.2	3.6 ± 0.1	3.7 ± 0.3	97
Ho	<ПО	0.042 ± 0.002	0.055 ± 0.011	0.23 ± 0.05	0.35 ± 0.05	0.70 ± 0.04	0.70 ± 0.05	102
Er	<ПО	0.13 ± 0.01	0.12 ± 0.01	0.57 ± 0.06	1.1 ± 0.2	1.9 ± 0.2	2.1 ± 0.2	90
Tm	<ПО	0.017 ± 0.001	0.017 ± 0.003	0.066 ± 0.010	0.16 ± 0.03	0.27 ± 0.03	0.29 ± 0.02	91
Yb	<ПО	0.123 ± 0.005	0.084 ± 0.007	0.43 ± 0.05	1.3 ± 0.3	1.9 ± 0.1	2.2 ± 0.2	86
Lu	<ПО	0.018 ± 0.002	0.015 ± 0.003	0.067 ± 0.007	0.20 ± 0.02	0.30 ± 0.01	0.31 ± 0.03	98

\* Название фракций дано согласно источнику [12].



**Рис. 1.** Экстрактограммы РЗЭ для исследуемых образцов дерново-подзолистой почвы (а), (б) и типичного чернозема (в), (г), полученные при использовании пятистадийной (а), (в) и четырехстадийной (б), (г) схем фракционирования.

листой почвы незначительная доля La, Ce и Nd (до 1%) элюируется в обменную и связанную с оксидами марганца (легко восстанавливаемую) фракции. При использовании 4-стадийной схемы (рис. 1) основная доля РЗЭ извлекается 1.4 М азотной кислотой в виде кислоторастворимых форм (до 25% от валового содержания РЗЭ для типичного чернозема и до 12% для дерново-подзолистой почвы). Следует отметить, что, тенденции, описанные для La, Ce и Nd, наблюдаются и для других РЗЭ.

На рис. 2 представлены диаграммы распределения РЗЭ между экстрагируемыми фракциями дерново-подзолистой почвы и типичного чернозема, выделенными при использовании 5- и 4-стадийной схем фракционирования. Согласно результатам, полученным по 5-стадийной схеме, среди экстрагируемых форм РЗЭ преобладают соединения, предположительно связанные с органическим веществом. Пирофосфат калия извлекает от 10% (La, Ce) до 17% (Eu, Gd) от валового содержания РЗЭ из дерново-подзолистой почвы и от 24% (La, Ce) до 40% (Eu, Gd) из типичного чернозема. Заметную роль в связывании

РЗЭ, по-видимому, могут играть аморфные и слабоокристаллизованные оксиды железа и алюминия (умеренно-восстанавливаемая фракция). Эта фракция содержит до 4% РЗЭ в дерново-подзолистой почве и до 10% РЗЭ в типичном черноземе. Доля первых трех фракций РЗЭ не превышает 1% для обеих почв.

При использовании 4-стадийной схемы (рис. 2б, 2г) основная доля РЗЭ экстрагируется 1.4 М азотной кислотой в виде кислоторастворимых форм: от 12% РЗЭ из дерново-подзолистой почвы и до 30% РЗЭ из типичного чернозема. Содержание РЗЭ в восстанавливаемой фракции (0.05 М раствор  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , pH 2.0) составляет 4–8% для исследуемых образцов почв. Незначительные отличия содержания РЗЭ в экстрагируемой 0.05 М раствором нитрата кальция фракции, полученные при использовании двух схем, возможно, обусловлены неоднородным распределением элементов между органоминеральными фазами почв.

**Сравнительное изучение результатов применения двух схем фракционирования форм РЗЭ в дина-**

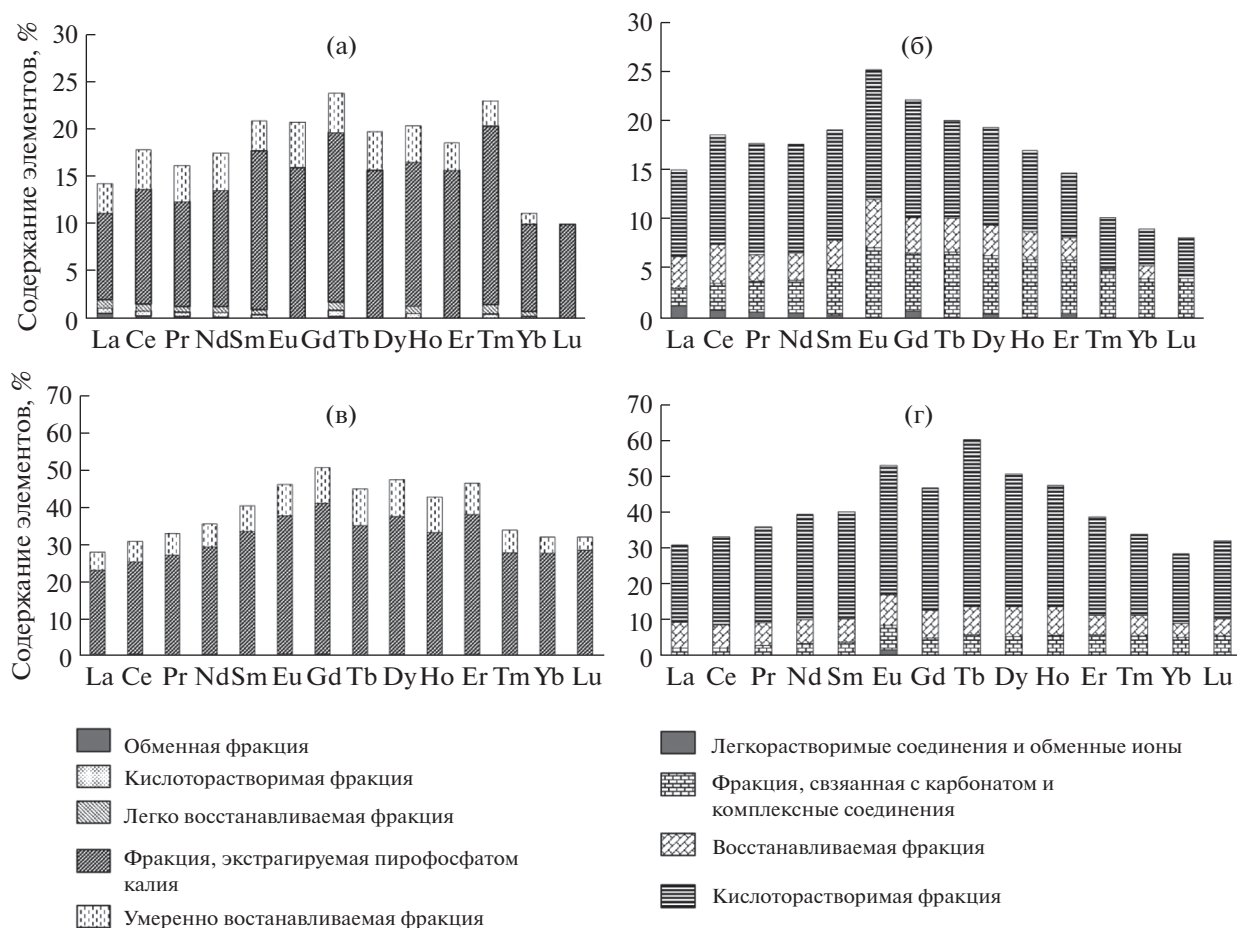


Рис. 2. Распределение РЗЭ в исследуемых образцах дерново-подзолистой почвы (а), (б) и типичного чернозема (в), (г), полученное при использовании пятистадийной (а), (в) и четырехстадийной (б), (г) схем фракционирования.

**мическом режиме.** Сопоставление результатов фракционирования по двум схемам (рис. 3) показало, что содержание La, Ce и Nd в кислоторастворимой фракции, извлекаемой 1.4 М азотной кислотой по 4-стадийной схеме Миттермюллера, хорошо соответствует содержанию этих элементов, извлекаемых пирофосфатом калия по 5-стадийной схеме и предположительно представленными комплексами металлов с органическим веществом. Для других РЗЭ тенденция сохраняется, однако в случае дерново-подзолистой почвы пирофосфат калия более эффективно извлекает тяжелые РЗЭ (Tb–Lu), чем азотная кислота (рис. 2). Также можно отметить, что для обоих образцов почв сопоставимые содержания всех РЗЭ обнаружены в восстанавливаемой (0.05 М раствор  $\text{NH}_2\text{OH HCl}$  при pH 2.0, схема Миттермюллера) и умеренно восстанавливаемой (0.1 М раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  при pH 3.2, 5-стадийная схема) фракциях.

Экстрагенты, используемые в 5-стадийной схеме, способны более или менее селективно растворять различные органоминеральные фазы

почв [13]. Так, 0.05 М раствор нитрата кальция используют в качестве реагента, который вытесняет обменную фракцию (ионы РЗЭ, удерживаемые органоминеральными фазами почвы за счет электростатических сил). По мнению Ладонина [20], применение экстрагента с такой концентрацией считается оптимальным. Для экстрагирования РЗЭ, находящихся в кислоторастворимой фракции (РЗЭ, связанные с карбонатами в карбонатных почвах и специфически сорбированные ионы РЗЭ на поверхности глинистых минералов, оксидов железа, марганца, алюминия и органического вещества в некарбонатных почвах) обычно применяют 0.1–0.43 М растворы уксусной кислоты. Ладонин [20] рекомендовал использование 0.43 М уксусной кислоты. Неподкисленный 0.1 М раствор гидроксиламина гидрохлорида с pH 3.6 применяют для растворения оксидов марганца без существенного воздействия на другие компоненты почв (оксиды и гидроксиды железа и алюминия, органическое вещество) [21]. 0.1 М раствор пирофосфата калия при pH 11.0 применяют для извлечения РЗЭ, находящихся в виде ком-



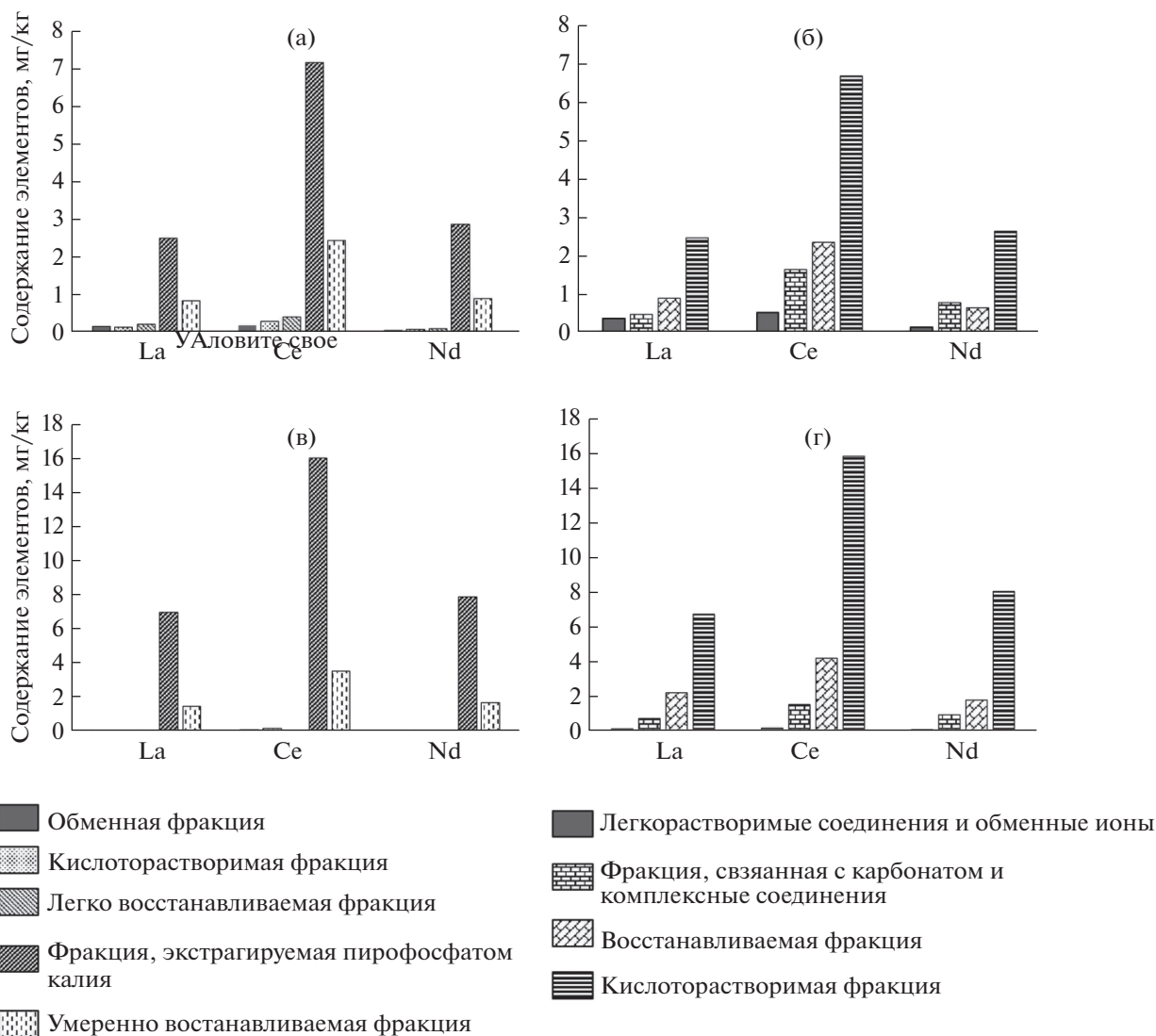


Рис. 3. Сопоставление результатов, полученных для образцов дерново-подзолистой почвы (а), (б) и чернозема (в), (г) при использовании пятистадийной (а), (в) и четырехстадийной (б), (г) схем фракционирования РЗЭ.

плексов с органическим веществом. Отмечено, что при применении этого реагента в раствор могут переходить элементы, связанные с оксидами марганца, поэтому последние (легко восстанавливаемая фракция) необходимо выделять перед применением пирофосфата калия [3]. Использование реактива Тамма (0.1 М раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , рН 3.2) приводит к растворению аморфных и слабо окристаллизованных оксидов железа и алюминия [22], при этом ионы РЗЭ переходят в раствор.

Согласно данным [3, 6, 9], 4-стадийная схема не является селективной по отношению к растворимым органоминеральным фазам почвы, так как применяемые реагенты, за исключением 0.05 М раствора нитрата кальция, извлекают элементы, связанные с несколькими компонентами почвы. Применение 0.1 М лимонной кислоты

приводит к частичному растворению оксигидроксидов железа и алюминия [23, 24], а также органического вещества [14] с последующим высвобождением РЗЭ в виде цитратных комплексов в раствор. 0.05 М раствор гидроксиламина гидрохлорида при рН 2 выщелачивает не только РЗЭ, связанные с оксидами марганца, но и связанные с оксидами железа и алюминия [25] и частично с органическим веществом [3]. В практике химического анализа почв 1 М азотную кислоту применяют для оценки потенциально подвижных соединений: обменных ионов, сорбированных почвенными компонентами, ионов металлов в виде комплексов с органическим веществом, карбонатов [26]. На основании полученных в настоящем исследовании данных можно предположить, что 1.4 М азотная кислота достаточно эффективно



растворяет комплексы РЗЭ с органическим веществом.

Важным с точки зрения химии окружающей среды результатом является высокое содержание РЗЭ в остаточной фракции. Как следует из табл. 1, 2 и рис. 2, на остаточную фракцию приходится в среднем 75–90% от валового содержания РЗЭ в дерново-подзолистой почве и 50–70% в черноземе.

В целом, несмотря на существенные различия двух схем фракционирования форм РЗЭ, полученные с их использованием результаты оказались сопоставимыми. Таким образом, обе схемы могут быть применены при динамическом фракционировании форм РЗЭ в почвах. Пятистадийная схема, однако, является предпочтительной, поскольку используемые экстрагенты достаточно селективны по отношению к растворяемым органоминеральным фазам почв, что позволяет получить более четкую картину распределения форм РЗЭ.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 19-05-50016 (фракционирование форм РЗЭ по пятистадийной схеме). Исследование соответствует теме № 0116-2019-0010 ГЕОХИ РАН.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hu Z., Haneklaus S., Sparovek G., Schnug E.* Rare earth elements in soils // *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 2006. V. 37. P. 1381
2. *Белюченко И.С., Муравьев Е.И.* Влияние отходов промышленного и сельскохозяйственного производства на физико-химические свойства почв // *Экол. Вестник Сев. Кавказа.* 2009. Т. 5. № 1. С. 84.
3. *Федотов П.С., Спиваков Б.Я.* Статические и динамические методы фракционирования форм элементов в почвах, илах и донных отложениях // *Успехи химии.* 2008. Т. 77. № 7. С. 690. (*Fedotov P.S., Spivakov B.Ya.* Fractionation of elements in soils, sludges and sediments: Batch and dynamic methods // *Russ. Chem. Rev.* 2008. V. 77. № 7. P. 649.)
4. *Федотов П.С.* Вращающиеся спиральные колонки в вещественном анализе природных образцов: динамическое фракционирование форм элементов в почвах, илах и донных отложениях // *Журн. аналит. химии.* 2012. Т. 67. № 5. С. 453. (*Fedotov P.S.* Rotating coiled columns in the speciation analysis of natural samples: Dynamic fractionation of element forms in soils, sludges, and bottom sediments // *J. Anal. Chem.* 2012. V. 67. № 5. P. 399.)
5. *Templeton D.M., Ariese F., Cornelis R., Danielsson L.-G., Muntau H., van Leeuwen H.P., Lobinski R.* Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC recommendations 2000 // *Pure Appl. Chem.* 2000. V. 72. № 8. P. 1453.
6. *Filgueiras A.V., Lavilla I., Bendicho C.* Chemical sequential extraction for metal partitioning in the environmental solid samples // *J. Environ. Monit.* 2002. V. 4. № 6. P. 823.
7. *McLaren R.G., Crawford D.W.* Studies on soil copper. 1. The fractionation of copper in soils // *J. Soil Sci.* 1973. V. 24. № 2. P. 172.
8. *Krishnamurti G.S.R., Huang P.M., Van Rees K.C.J., Kozak L.M., Rostad H.P.W.* Speciation of particulate-bound cadmium of soils and its bioavailability // *Analyst.* 1995. V. 120. P. 659.
9. *Gleyzes C., Tellier S., Astruc M.* Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: A review of sequential extraction procedures // *Trends Anal. Chem.* 2002. V. 21. P. 451.
10. *Rauret G., Lopez-Sanchez J.F., Sahuquillo A., Rubio R., Davidson C., Ure A., Quevauviller P.* Improvement of the BCR three-step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials // *J. Environ. Monit.* 1999. V. 1. P. 57.
11. *Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M.* Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace // *Anal. Chem.* 1979. V. 51. № 7. P. 844.
12. *Mittermuller M., Saatz J., Daus B.* A sequential extraction procedure to evaluate the mobilization behavior of rare earth elements in soils and tailings materials // *Chemosphere.* 2016. V. 147. P. 155.
13. *Fedotov P.S., Savonina E. Yu., Wennrich R., Spivakov B. Ya.* A hyphenated flow-through analytical system for the study of the mobility and fractionation of trace and major elements in environmental solid samples // *Analyst.* 2006. V. 131. P. 509.
14. *Fedotov P.S., Rogova O.B., Dzhenloda R.Kh., Karandashchev V.K.* Metal–organic complexes as a major sink for rare earth elements in soils // *Environ. Chem.* 2019. V. 16. № 5. P. 323.
15. *Rogova O.B., Fedotov P.S., Dzhenloda R.K., Karandashchev V.K.* Fractionation and fixation of rare earths elements in soils: Effect of spiking with lanthanum, cerium, and neodymium chlorides // *J. Rare Earths.* 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.12.006>
16. *Дампилова Б.В., Федотов П.С., Дженлода Р.Х., Федюнина Н.Н., Карандашев В.К.* Сравнительное изучение методов оценки подвижности форм элементов в загрязненных почвах и техногенных песках в условиях статического и динамического экстрагирования // *Журн. аналит. химии.* 2017. Т. 72. № 10. С. 944.
17. *Карандашев В.К., Хвостиков В.А., Носенко С.Ю., Бурмий Ж.П.* Использование высокообогащенных стабильных изотопов в массовом анализе образцов горных пород, грунтов, почв и донных отложений методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов.* 2016. Т. 82. № 7. С. 6.
18. *Fedotov P.S., Wennrich R., Stärk H.-J., Spivakov B.Y.* Continuous-flow fractionation of trace metals in environmental solids using rotating coiled columns. Some kinetic aspects and applicability of three-step BCR leaching schemes. // *J. Environ. Monit.* 2005. V. 7. P. 22
19. *Tyler G.* Rare earth elements in soil and plant systems – A review // *Plant Soil.* 2004. V. 267. № 1. P. 191.

20. *Ладонин Д.В.* Формы соединений тяжёлых металлов в техногенно-загрязнённых почвах. Дис. ... док. биол. наук. Москва: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 2016. 383 с.
21. *Neaman A., Mouele F., Trolard F., Bourrie G.* Improved methods for selective dissolution of Mn oxides: Applications for studying trace element associations // *Appl. Geochem.* 2004. V. 19. P. 973.
22. *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods* / Ed. Wilson M.J. Dordrecht: Springer, 1994. 367 p.
23. *Jones D.L.* Organic acids in the rhizosphere – A critical review // *Plant Soil.* 1998. V. 205. P. 25.
24. *Brioschi L., Steinmann M., Lucot E., Pierret M.C., Stille P., Prunier J., Badot P.M.* Transfer of rare earth elements (REE) from natural soil to plant systems: implications for the environmental availability of anthropogenic REE // *Plant Soil.* 2013. V. 366. P. 143.
25. *Chao T.T.* Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride // *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 1972. V. 36. P. 764.
26. Теория и практика химического анализа почв / Под ред. Воробьевой Л.А. М: ГЕОС, 2006. 400 с.