

УДК 631.4

## СОДЕРЖАНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ ЦЕНТРАЛЬНО-ЛЕСНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ПРИРОДНОГО БИОСФЕРНОГО ЗАПОВЕДНИКА

© 2022 г. С. А. Антонова<sup>а</sup>, Д. В. Ладонин<sup>а, \*</sup><sup>а</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: ladonin@inbox.ru

Поступила в редакцию 27.05.2021 г.

После доработки 15.09.2021 г.

Принята к публикации 17.09.2021 г.

Изучено валовое содержание, а также содержание оксалоторастворимой фракции редкоземельных элементов (РЗЭ) в четырех профилях типичных почв Центрально-Лесного государственного природного биосферного заповедника — палево-подзолистой, торфянисто-подзолистой глеевой конкреционной, серо-гумусовой глееватой почвы и агро-дерновой типичной. Содержание РЗЭ нормировано по универсальному стандарту — глине Русской платформы, вычислены величины цериевых и европиевых аномалий. В исследованных почвах помимо исходного перераспределения РЗЭ в процессе образования пород, происходит дополнительное геохимическое фракционирование РЗЭ в почвенном профиле, выраженное в обеднении почвенных горизонтов тяжелыми лантаноидами и европием. В элювиальных горизонтах максимально проявление отрицательной аномалии европия, в то время как в органогенных горизонтах аномалия проявляется слабее или отсутствует. В связи с тем, что РЗЭ являются сидерофильными элементами, дополнительно было изучено их содержание в вытяжке Тамма. Оксалоторастворимые соединения РЗЭ активно участвуют в перераспределении тяжелых лантаноидов и церия в исследованных почвах, а также обуславливают развитие положительной цериевой аномалии в некоторых горизонтах.

*Ключевые слова:* Се аномалии, Eu аномалии, геохимическое фракционирование

**DOI:** 10.31857/S0032180X22020034

### ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные элементы (РЗЭ) — группа элементов, которая включает в себя скандий, иттрий, лантан и лантаноиды (Ln). Один из методов определения уровня антропогенной нагрузки почв — сравнение с фоновыми значениями, полученными для ненарушенных почв. Известны данные о содержании РЗЭ в шведских *Harlic Podzol* [13, 24], в почвах Германии [17, 18], Китая [11]. К сожалению, литературных данных о содержании РЗЭ в почвах южной тайги недостаточно. Мало сведений о содержании отдельных фракций РЗЭ, которые позволят оценить вклад определенных компонентов почвы в закрепление РЗЭ.

Многие исследователи отмечали, что поведение РЗЭ в почвах зависит от содержания в них оксидов железа, марганца и алюминия [9], которые признаны одними из важнейших фаз-носителей РЗЭ [1, 7], влияющих на процесс их фракционирования в почвах. Доказана поверхностная сорбция РЗЭ несиликатными формами железа и марганца [8, 10]. Тем не менее механизмы фракцио-

нирования РЗЭ в почвах до сих пор недостаточно изучены.

В настоящей работе изучено распределение валовых содержаний РЗЭ по профилям четырех ненарушенных почв Центрально-Лесного государственного природного биосферного заповедника (ЦЛГПБЗ), а также распределение оксалоторастворимых форм РЗЭ, связанных с несиликатными соединениями железа и марганца.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследования служили образцы основных горизонтов из четырех разрезов почв, отобранные период с 2008 по 2019 гг. на территории ЦЛГПБЗ. Территория заповедника находится в подзоне южной тайги. Климат умеренно континентальный, коэффициент увлажнения  $>1$ , почвы испытывают периодическое переувлажнение.

Почвы из разрезов 3-2019, 2-2008, 4-2017 сформированы на двучленных отложениях (легкосуглинистый покровный суглинок, подстилаемый тяжелосуглинистой мореной). В разрезе 3-2019

диагностированы горизонты: O(L–F–H)–AEL–ELf–PBBD, почва палево-подзолистая [5] или Dystric Albic Retisol по WRB (2014) [26]. Разрез 2–2008 включал горизонты: T1–T2–H–ELhi,g–EL–ELnn,g–PBBDG, почва торфяно-подзолисто-глеевая конкреционная или Albic Gleyic Folic Retisol (Raptic). Отметим обилие в горизонте ELnn,g буровато-охристых железо-марганцевых конкреций диаметром от 1 до 5 мм. В разрезе 4–2017 был вскрыта агродерново-подзолистая типичная почва (Albic Retisol (Aric, Raptic) по WRB), горизонты AYg–P–EL–BEL–PBBD. Разрез 1–2019 серо-гумусовой глееватой почвы (по WRB: Gleyic Umbrisols) содержал горизонты O–AY–AYB–BMg.

Определяли следующие показатели:  $pH_{H_2O}$  и содержание органического углерода для минеральных горизонтов. Химические анализы выполняли в соответствии с [2]. Для извлечения фракции РЗЭ, связанных с оксалаторастворимыми формами железа и марганца, использовали раствор Тамма ( $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  и  $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$  с  $pH$  3.3). Содержание РЗЭ в полученных вытяжках определяли методом ИСП-МС на приборе Agilent 7500a ICP-MS. РЗЭ извлекали из почв “царской водкой” в микроволновой печи Ethos One фирмы Milestone [4]. Концентрацию РЗЭ в полученных растворах определяли методом ИСП-МС на приборе Agilent 7500a ICP-MS. Определение валового содержания РЗЭ проводили в трехкратной повторности.

Все полученные результаты статистически обрабатывали в программе MS Excel.

Для исследования влияния процессов педогенеза на профильное распределение веществ традиционно используется процедура нормирования – содержание вещества в данном горизонте делится на его содержание в почвообразующей породе. В настоящей работе из-за отсутствия данных по содержанию РЗЭ в почвообразующей породе и двучленного строения профиля почв использовали подход, принятый в геохимии редкоземельных элементов – валовые содержания РЗЭ в почвах и содержание форм РЗЭ, связанных с оксалаторастворимыми формами железа и марганца, нормировали по глине Русской платформы (ГРП) [4]. Этот принцип не учитывает влияния неоднородности почвообразующих пород, но позволяет выявить специфические закономерности поведения разных элементов относительно универсального стандарта (ГРП), содержание РЗЭ в котором не вызывает сомнений.

Для некоторых природных объектов, в том числе почв, наблюдаются аномалии в распределении нормированных РЗЭ, которые видны на элементных спектрах в виде положительных или отрицательных пиков. В почвенных условиях из всех РЗЭ аномалии наиболее характерны для европия и церия, так как эти элементы способны

изменять свою степень окисления в зависимости от величин  $pH$  и Eh. Величины аномалий принято рассчитывать по эмпирическим формулам, которые основываются на различиях между нормированным содержанием соседних элементов [8].

Цериевые и европиевые аномалии  $Ce_{an}$  и  $Eu_{an}$  рассчитывали по формулам:

$$Ce_{an} = \frac{3Ce_{norm}}{(2La_{norm} + Nd_{norm})},$$

$$Eu_{an} = \frac{3Eu_{norm}}{\sqrt{(Sm_{norm} Gd_{norm})}} \quad [18],$$

где  $Ce_{norm}$ ,  $La_{norm}$ ,  $Nd_{norm}$ ,  $Eu_{norm}$ ,  $Sm_{norm}$ ,  $Gd_{norm}$  – нормированное содержание церия, лантана, неодима европия, самария и гадолиния соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Во всех исследуемых почвах величина  $pH_{H_2O}$  в минеральных горизонтах увеличивается по профилю сверху вниз (табл. 1).

Содержание органического углерода в минеральных горизонтах подзолистой, агродерново-подзолистой, серо-гумусовой почвах уменьшается сверху вниз по профилю. Распределение органического углерода в торфяно-подзолисто-глеевой подчиняется более сложной закономерности: уменьшается от горизонта ELhi,g к ELnn,g и увеличивается в PBBDG.

**Содержание оксалаторастворимых форм РЗЭ в почвах.** В торфяно-подзолисто-глеевой почве (табл. 2) содержание соединений лантана, иттрия и лантаноидов, связанных с оксалаторастворимыми формами железа и марганца, уменьшается в ряду горизонтов: PBBDG > ELnn,g > ELhi,g > EL > H > T2 > T1. Для скандия распределение по горизонтам иное: ELnn,g > ELhi,g > PBBDG > H > T2 > EL > T1. В подзолистой почве содержание соединений лантана и лантаноидов данной фракции увеличивается в ряду горизонтов: L < F < EL < AEL < H < PBBD, соединений иттрия – L < AEL < F < EL < H < PBBD, соединений скандия – L < EL < F < AEL < H < PBBD. Содержание данных форм РЗЭ (для всех элементов кроме скандия) в серо-гумусовой и агродерново-подзолистой почвах увеличивается по профилю сверху вниз.

Для того, чтобы выявить особенности поведения оксалаторастворимых форм отдельных РЗЭ, их содержание нормировали по содержанию РЗЭ в ГРП. Нормированные по ГРП [4] графики распределений РЗЭ в данной фракции представлены на рис. 1. На графике для торфяно-подзолисто-глеевой почвы видно относительное обогащение горизонтов ELnn,g и PBBDG соединениями некоторых РЗЭ (особенно церием в обоих горизонтах, европием в горизонте ELnn,g и элементами из диапазона Gd–Ho в горизонте PBBDG. Данную

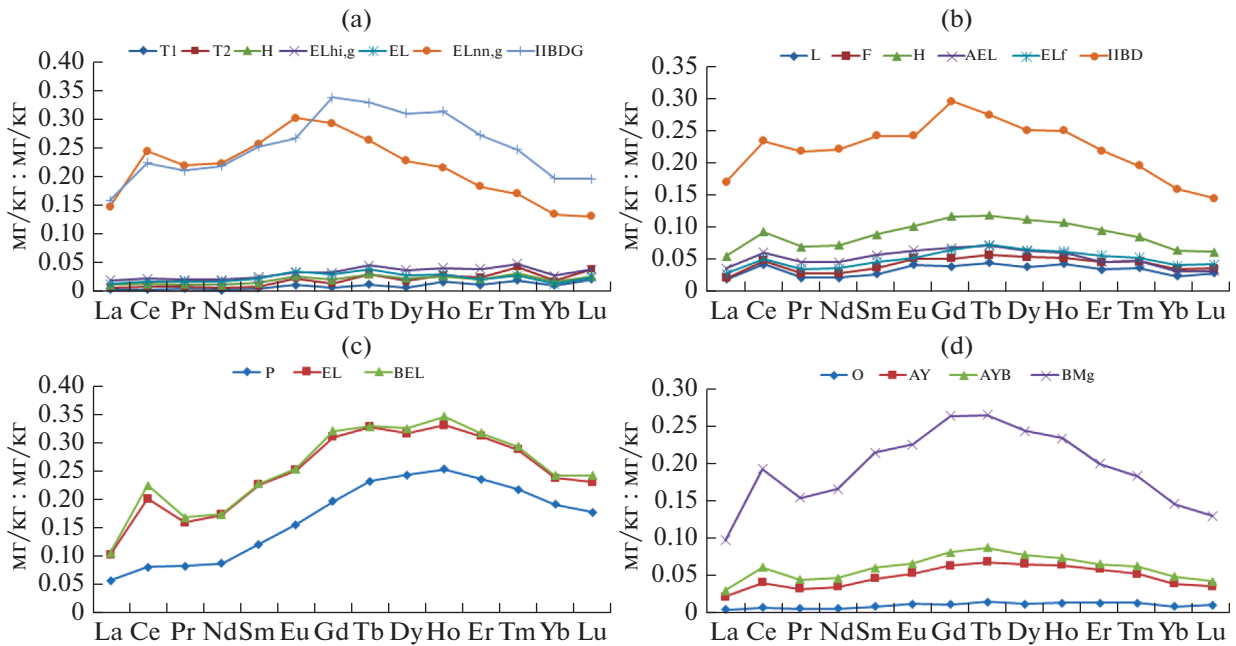


Рис. 1. Содержание оксалоторастворимых форм РЗЭ в почвах ЦЛГПБЗ, нормированное по глине Русской платформы [4]: торфяно-подзолисто-глеевой (а), подзолистой (б), агродерново-подзолистой (с), серо-гумусовой (д).

Таблица 1. Значения цериевых и европиевых аномалий, величины рН, содержание органического углерода и оксалоторастворимых форм железа и марганца в почвах

Горизонт	Mn, мг/кг	Fe, мг/кг	pH	C <sub>орг</sub> , %	Ce <sub>ан</sub>	Eu <sub>ан</sub>
Торфяно-подзолисто-глеевая почва						
T1	607.20	222.20	4.35	—	1.01	0.99
T2	25.98	2918.00	3.80	—	0.99	1.01
H	18.69	2510.00	4.12	—	0.99	0.88
ELhi,g	18.00	1808.20	3.46	4.65	1.00	0.77
EL	14.31	326.80	4.23	0.81	1.01	0.61
ELnn,g	266.40	2430.00	6.70	0.09	1.07	0.73
ПВДГ	238.20	922.60	6.52	0.54	1.00	0.85
Подзолистая почва						
O(L)	5484.00	529.60	5.92	—	1.11	1.13
O(F)	2906.00	1587.60	5.73	—	1.18	0.95
O(H)	1655.60	8194.00	5.60	—	1.10	0.79
AEL	632.60	4978.00	4.24	2.82	1.02	0.66
ELf	459.60	3022.00	4.68	0.28	1.02	0.64
ПВД	266.20	3588.00	4.96	0.07	1.06	0.86
Серо-гумусовая почва						
O	508.20	732.00	6.01	—	0.99	0.79
AY	578.60	6840.00	4.53	3.01	1.04	0.67
AYB	326.20	7040.00	4.52	1.92	1.06	0.67
BMg	549.60	16950.00	5.41	1.47	1.12	0.74
Агродерново-подзолистая почва						
P	456	5510	5.65	4.69	1.00	0.79
EL	855.2	7620	6.2	0.3	1.06	0.74
BEL	682.8	4066	6.33	0.3	1.06	0.73

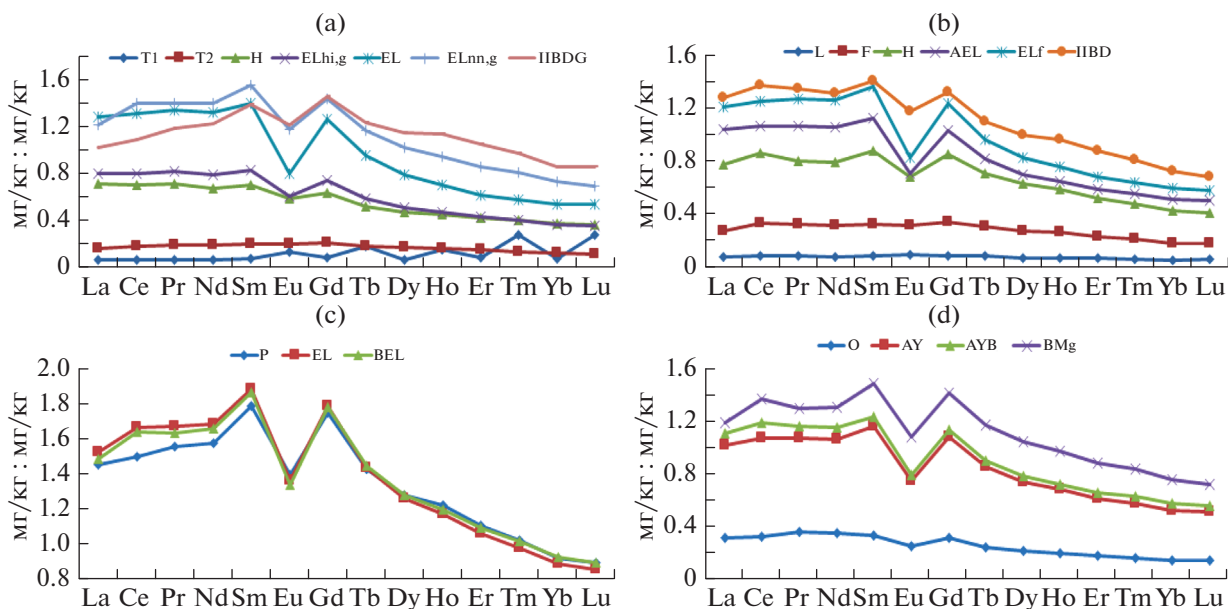


Рис. 2. Валовое содержание РЗЭ в почвах ЦЛГПБЗ, нормированное по глине Русской платформы [4]: торфяно-подзолисто-глеевой (а), подзолистой (б), агродерново-подзолистой (с), серо-гумусовой (д).

Таблица 2. Содержание оксалаторастворимой фракции РЗЭ в почвах, мг/кг

Горизонт	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Торфяно-подзолисто-глеевая почва																
T1	0.18	0.09	0.10	0.19	0.04	0.07	0.03	0.01	0.03	0.01	0.03	0.02	0.03	0.01	0.03	0.01
T2	0.75	0.44	0.24	0.58	0.06	0.19	0.05	0.03	0.07	0.02	0.09	0.03	0.07	0.02	0.05	0.02
H	1.04	0.49	0.41	0.95	0.10	0.36	0.09	0.03	0.11	0.02	0.11	0.03	0.06	0.01	0.05	0.01
ELhi,g	1.33	0.79	0.71	1.60	0.17	0.64	0.15	0.04	0.17	0.04	0.18	0.04	0.11	0.02	0.07	0.02
EL	0.55	0.45	0.48	1.22	0.15	0.55	0.14	0.04	0.15	0.03	0.13	0.03	0.06	0.01	0.04	0.01
ELnn,g	1.39	4.69	5.51	18.26	1.88	7.17	1.60	0.39	1.53	0.21	1.11	0.21	0.51	0.07	0.37	0.05
ПВДГ	1.21	8.42	5.94	16.71	1.81	7.04	1.57	0.35	1.76	0.26	1.51	0.30	0.76	0.10	0.54	0.08
Подзолистая почва																
O(L)	0.53	1.06	0.73	3.20	0.19	0.72	0.17	0.05	0.21	0.04	0.19	0.04	0.10	0.02	0.07	0.01
O(F)	0.75	1.26	0.79	3.63	0.24	0.92	0.23	0.07	0.27	0.05	0.26	0.05	0.13	0.02	0.10	0.01
O(H)	1.92	2.44	2.10	7.00	0.60	2.34	0.55	0.13	0.61	0.09	0.55	0.10	0.27	0.04	0.18	0.03
AEL	0.91	1.24	1.37	4.57	0.40	1.50	0.36	0.08	0.36	0.06	0.31	0.06	0.13	0.02	0.09	0.01
ELf	0.69	1.34	1.07	3.85	0.31	1.18	0.29	0.07	0.34	0.06	0.32	0.06	0.16	0.02	0.11	0.02
ПВД	2.27	6.52	6.42	17.57	1.88	7.15	1.51	0.32	1.55	0.22	1.23	0.24	0.61	0.08	0.44	0.06
Серо-гумусовая почва																
O	0.26	0.31	0.18	0.56	0.05	0.20	0.05	0.02	0.06	0.01	0.06	0.01	0.04	0.01	0.02	0.00
AY	1.68	1.48	0.82	3.05	0.28	1.13	0.29	0.07	0.33	0.05	0.32	0.06	0.16	0.02	0.11	0.01
AYB	0.80	1.62	1.15	4.59	0.39	1.52	0.38	0.09	0.43	0.07	0.38	0.07	0.18	0.03	0.13	0.02
BMg	2.09	5.08	3.67	14.47	1.33	5.36	1.33	0.29	1.38	0.21	1.19	0.22	0.56	0.08	0.40	0.05
Агродерново-подзолистая почва																
P	2.56	6.8	2.21	6.21	0.72	2.88	0.76	0.2	1.03	0.18	1.19	0.24	0.66	0.09	0.53	0.07
EL	2.17	8.7	3.91	15.15	1.39	5.63	1.41	0.33	1.62	0.26	1.55	0.32	0.87	0.12	0.65	0.09
BEL	2.13	9.0	4.04	16.91	1.46	5.65	1.42	0.33	1.67	0.26	1.59	0.33	0.89	0.12	0.67	0.1

**Таблица 3.** Валовое содержание РЗЭ в изучаемых почвах, мг/кг (среднее по трем повторностям)

Горизонт	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Торфяно-подзолисто-глеевая почва																
T1	1.97	1.24	2.34	4.78	0.57	1.88	0.43	0.17	0.41	0.14	0.32	0.14	0.22	0.11	0.20	0.11
T2	2.50	3.83	6.13	13.00	1.65	6.13	1.22	0.26	1.06	0.14	0.82	0.16	0.41	0.06	0.32	0.05
H	8.14	9.62	26.68	52.45	6.06	21.64	4.35	0.76	3.30	0.41	2.30	0.44	1.18	0.17	1.02	0.15
EL <sub>hi,g</sub>	6.81	10.06	29.80	59.67	6.98	25.31	5.10	0.78	3.83	0.46	2.47	0.45	1.20	0.17	1.00	0.15
EL	5.06	14.58	48.01	97.67	11.54	42.60	8.67	1.04	6.58	0.75	3.82	0.67	1.71	0.24	1.46	0.22
EL <sub>nn,g</sub>	8.19	19.15	45.47	104.56	11.99	45.04	9.63	1.52	7.47	0.92	4.98	0.91	2.38	0.33	1.99	0.28
ПВДГ	7.79	25.52	38.34	81.19	10.21	39.20	8.61	1.58	7.59	0.97	5.59	1.09	2.91	0.40	2.33	0.35
Подзолистая почва																
L	0.69	1.58	2.70	5.96	0.64	2.32	0.45	0.11	0.42	0.06	0.31	0.06	0.16	0.02	0.12	0.02
F	1.93	5.67	9.83	24.59	2.70	10.01	1.98	0.40	1.76	0.23	1.30	0.24	0.62	0.08	0.47	0.07
H	5.40	12.04	28.88	63.99	6.85	25.43	5.40	0.88	4.39	0.56	3.05	0.56	1.42	0.19	1.15	0.17
AEL	5.29	13.54	38.85	79.04	9.14	33.78	6.93	0.91	5.33	0.64	3.39	0.62	1.61	0.22	1.38	0.20
EL <sub>f</sub>	5.27	15.96	45.35	93.51	10.89	40.36	8.40	1.07	6.42	0.76	4.00	0.72	1.88	0.26	1.60	0.24
ПВД	9.59	21.23	47.79	102.38	11.57	42.22	8.67	1.52	6.88	0.87	4.86	0.92	2.43	0.33	1.95	0.28
Серо-гумусовая почва																
O	1.47	4.60	11.87	24.43	3.07	11.39	2.09	0.33	1.63	0.20	1.05	0.19	0.49	0.07	0.40	0.06
AY	5.06	14.33	38.32	80.44	9.26	34.47	7.23	0.97	5.67	0.68	3.63	0.66	1.70	0.24	1.44	0.21
AYB	5.46	15.11	41.54	89.10	10.00	37.15	7.70	1.03	5.94	0.71	3.84	0.70	1.83	0.26	1.58	0.23
BM <sub>g</sub>	7.21	19.87	44.66	103.11	11.23	42.32	9.27	1.41	7.42	0.93	5.10	0.94	2.47	0.34	2.07	0.30
Агродерново-подзолистая почва																
P	9.22	26.85	54.42	112.01	13.36	50.65	11.07	1.81	9.10	1.12	6.22	1.17	3.06	0.42	2.50	0.36
EL	7.55	24.78	57.12	124.73	14.39	54.29	11.70	1.77	9.33	1.13	6.12	1.12	2.93	0.40	2.40	0.35
BEL	7.24	25.32	55.74	122.77	14.05	53.41	11.58	1.74	9.27	1.14	6.22	1.15	3.02	0.41	2.51	0.36
Глина Русской платформы [4]																
—	—	—	37.5	74.8	8.6	32.2	6.2	1.3	5.21	0.79	4.88	0.96	2.78	0.41	2.73	0.41
Почвы Восточно-Европейской равнины [13]																
—	—	—	27—	53—	6.7—	25—	6.4—	0.8—	4.2—	0.7—	3—	0.7—	0.8—	0.7—	0.8—	0.7—
—	5.53	14.22	33.65	71.88	8.30	30.95	6.51	1.00	5.18	0.64	3.46	0.64	1.68	0.23	1.39	0.20

тенденцию можно объяснить как сменой почвообразующей породы, так и бóльшим содержанием несиликатных форм марганца в данных горизонтах. Известно, что соединения марганца могут сорбировать на своей поверхности церий [7]. Отметим, что горизонт EL<sub>nn,g</sub> обогащен европием, в то время как в ПВДГ заметна отрицательная европиевая аномалия.

В подзолистой почве график нормированного содержания данной фракции имеет характерные особенности: среди всех легких лантаноидов (La–Sm) [8] церий имеет наибольшие значения во всех горизонтах, а европий, среди средних, в горизонтах O(L), O(F), что свидетельствует о проявлении положительной цериевой и положительной европиевой аномалий. Это может быть связано с проявлением этими элементами переменной степени окисления в условиях периодического переувлажнения.

Формы кривых на нормированных графиках для серо-гумусовой почвы указывают, что все горизонты обогащены средними и тяжелыми (кро-

ме Yb и Lu) лантаноидами данной фракции. Присутствует положительная цериевая аномалия во всех горизонтах, и есть небольшая положительная европиевая в горизонте O, а в горизонтах AYB и BM<sub>g</sub> заметна небольшая отрицательная аномалия европия.

На нормированных графиках для агродерново-подзолистой почвы заметно, что все горизонты также обогащены средними и тяжелыми лантаноидами данной фракции. Присутствует положительная цериевая аномалия во всех исследованных горизонтах.

В торфяно-подзолисто-глеевой почве наибольшие значения цериевых аномалий характерны для горизонтов EL<sub>nn,g</sub>, ПВДГ, T2. В них нормированные содержания церия максимально отличаются от соседних лантаноидов в большую сторону. Эту особенность можно объяснить большим содержанием оксалоторастворимых форм марганца в горизонтах EL<sub>nn,g</sub>, ПВДГ. Во всех горизонтах, кроме ПВДГ, присутствует положительная европиевая

аномалия, ее значение максимально для органо-генных горизонтов, а минимально для элювиальных.

В подзолистой почве наибольшие положительные цериевые аномалии наблюдаются в горизонтах O(L), O(F), ELf. В горизонтах EL, ПВД подзолистой почвы присутствует отрицательная европиевая аномалия, что характерно для минеральных горизонтов почв и может быть связано с минералогическим составом материнской породы. Отметим, что существует значимая ( $\alpha = 5\%$ ) корреляция между величинами цериевых и европиевых аномалий и содержанием оксалаторастворимых форм марганца ( $r = 0.73$  и  $0.88$  соответственно). Значения цериевых и европиевых аномалий сильно коррелируют между собой ( $r = 0.89$ ). Этот факт не исключает их совместного происхождения.

В серо-гумусовой почве присутствует положительная цериевая аномалия во всех горизонтах, небольшая положительная европиевая аномалия в горизонте O, а в горизонтах АУВ и ВМг есть небольшая отрицательная. Значения цериевых и европиевых аномалий коррелируют между собой ( $r = 0.76$ ).

В агродерново-подзолистой почве положительные цериевые аномалии характерны для всех горизонтов, а также есть незначительные отрицательные европиевые аномалии в горизонтах EL и BEL ( $E_{\text{ан}} = 0.95$  и  $0.94$  соответственно).

Таким образом, положительная цериевая аномалия присутствует во всех горизонтах изучаемых почв. Ее наличие для данных форм соединений закономерно. В связи с особенностями климата и водного режима почв, проявление признаков оглеения носит сезонный характер, то есть возможна смена окислительно-восстановительной обстановки. Известно, что при определенных окислительно-восстановительных условиях, которые могут существовать в условиях периодического переувлажнения, характерного для почв ЦЛЗПБЗ, оксиды марганца будут окислять  $\text{Ce}^{3+}$  до  $\text{CeO}_2$  [22]. При этом церий может сорбироваться оксидами и гидроксидами марганца и накапливаться в них, в то время как грунтовые воды обедняются этим элементом [7, 23].

На нормированных графиках заметно, что практически все горизонты содержат больше оксалаторастворимых тяжелых и средних лантаноидов, что говорит об их фракционировании в процессе педогенеза, то есть разные РЗЭ, первоначально входившие в кристаллические решетки первичных минералов, постепенно переходят в состав оксидов и гидроксидов железа и марганца в разных соотношениях. По некоторым данным, тяжелые лантаноиды имеют большее сродство оксидам и гидроксидам железа, в то время как легкие лантаноиды тяготеют к соединениям

марганца, что было подтверждено экспериментально [15].

Причина образования положительной европиевой аномалии в некоторых горизонтах пока не до конца ясна.

Для выяснения схожести поведения оксалаторастворимых форм РЗЭ в почвах провели межэлементный корреляционный анализ для скандия, иттрия, лантана и лантаноидов. В торфяно-подзолисто-глеевой почве содержание скандия плохо коррелирует со всеми лантаноидами, иттрия имеет высокую корреляцию (коэффициент корреляции  $r > 0.97$ ) с тяжелыми и средними лантаноидами (кроме европия,  $r = 0.91$ ), церий — с легкими лантаноидами и европием ( $r = 1.00$ ), гадолинием, тербием, диспрозием ( $r = 0.99, 0.98, 0.97$  соответственно). В целом соединения и легких, и тяжелых лантаноидов взаимосвязаны, соответственно соединения цериевой и иттриевой подгрупп лантаноидов переходят в вытяжку Тамма, подчиняясь своим закономерностям.

В подзолистой почве корреляционный анализ выявил следующие закономерности: соединения железа имеют низкие коэффициенты корреляции со всеми РЗЭ ( $r < 0.29$ ), для соединений марганца характерна слабая отрицательная корреляция ( $r < -0.29$ ). Скандий хуже других РЗЭ коррелирует со всеми лантаноидами.

В серо-гумусовой почве соединения железа сильно коррелируют со всеми соединениями РЗЭ ( $r < 0.99$ ), соединения скандия имеют самую слабую корреляцию со всеми соединениями РЗЭ ( $r < 0.70$ ). В основном для остальных РЗЭ данной фракции присуща очень высокая степень корреляции.

Соединения скандия имеют низкую степень взаимосвязи с остальными РЗЭ, что может быть связано с проявлением индивидуальных химических свойств данного элемента, что сказывается на его фракционировании в процессе почвообразования. Корреляционный анализ показал высокую степень взаимосвязи между оксалаторастворимыми соединениями всех лантаноидов, что свидетельствует об их совместном наследовании от почвообразующих пород и схожем поведении в почвах. Отметим, что оксалаторастворимые соединения иттрия имеют высокую корреляционную связь с соответствующими соединениями тяжелых лантаноидов, а соединения церия — с соответствующими соединениями легких лантаноидов, что согласуется с традиционным делением лантаноидов на цериевую и иттриевую подгруппы [1].

**Валовое содержание РЗЭ в торфяно-подзолисто-глеевой почве.** Содержание легких РЗЭ уменьшается в ряду горизонтов:  $\text{EL}_{\text{nn,g}} > \text{EL} > \text{ПВДГ} > \text{EL}_{\text{hi,g}} > \text{H} > \text{T}_2 > \text{T}_1$ , содержание тяжелых —  $\text{ПВДГ} > \text{EL}_{\text{nn,g}} > \text{EL} > \text{EL}_{\text{hi,g}} > \text{H} > \text{T}_2 > \text{T}_1$ , для лантана —  $\text{EL} > \text{EL}_{\text{nn,g}} > \text{ПВДГ} > \text{EL}_{\text{hi,g}} > \text{H} > \text{T}_2 > \text{T}_1$ .

Нормирование по ГРП показывает относительное обеднение европием горизонтов: EL, EL<sub>nn,g</sub>, ПВДГ, EL<sub>hi,g</sub>, Н, что свидетельствует о наличии европиевой аномалии. Поэтому были рассчитаны величины европиевых аномалий: наибольшее обеднение характерно для горизонта EL ( $E_{u_{an}} = 0.61$ ). Оно может быть связано с выносом илистой фракции глинистых минералов, содержащих РЗЭ, вниз по профилю. Относительное обеднение почвы данным элементом в ряду горизонтов: EL, EL<sub>hi,g</sub> ≈ EL<sub>nn,g</sub>, ПВДГ, Н уменьшается. В горизонтах Т1 и Т2 европиевая аномалия не наблюдается, то есть в торфянистых горизонтах создаются лучшие условия для закрепления европия по сравнению с другими РЗЭ, чем в нижней части профиля. В горизонте EL<sub>nn,g</sub> присутствует небольшая положительная цериевая аномалия. Отметим, что 22.5% от валового содержания церия в этом горизонте, составляет оксалаторастворимый церий. Такое накопление может быть связано с влиянием переменного окислительно-восстановительного режима и наличием железисто-марганцевых конкреций. Доля оксалаторастворимых соединений от валового содержания у тяжелых лантаноидов больше, чем у легких. В горизонте EL<sub>nn,g</sub> вклад легких РЗЭ, связанных с оксалаторастворимым железом возрастает.

**Валовое содержание РЗЭ в подзолистой почве.** Содержание РЗЭ увеличивается вниз по профилю. Нормированные по ГРП величины валового содержания РЗЭ имеют следующие особенности: горизонты EL, AEL, Н обеднены тяжелыми, средними лантаноидами и особенно европием, относительно их содержания в ГРП.

Рассчитаны величины европиевых аномалий: наибольшее обеднение характерно для горизонтов EL и AEL ( $E_{u_{an}} = 0.64$  и  $0.66$  соответственно), что может быть связано с проявлением подзолистого процесса. Отрицательные европиевые аномалии уменьшаются в ряду горизонтов: EL > AEL > Н > ПВД > F. В горизонте L наблюдается положительная европиевая аномалия, что свидетельствует о его накоплении.

Доля тяжелых и средних оксалаторастворимых лантаноидов от валового содержания больше, чем доля легких лантаноидов. Отметим, что доля церия больше, чем у остальных легких лантаноидов в горизонтах: F, Н, AEL, EL.

**Валовое содержание редкоземельных элементов в агродерново-подзолистой почве.** Содержание РЗЭ увеличивается вниз по профилю. Нормированные по ГРП величины валового содержания РЗЭ относительно обеднены Eu (в виде аномалии) и тяжелыми лантаноидами (Tb–Yb) во всех горизонтах. В горизонтах EL и BEL наблюдается обеднение легкими лантаноидами (La–Nd) и небольшое обогащение церием.

Рассчитаны величины европиевых аномалий: наибольшее обеднение характерно для горизонтов EL, BEL ( $E_{u_{an}} = 0.74$  и  $0.73$  соответственно). В горизонте Р отрицательная европиевая аномалия проявляется в меньшей степени.

**Валовое содержание редкоземельных элементов в серо-гумусовой почве.** Содержание РЗЭ увеличивается вниз по профилю. Нормирование по ГРП величин валового содержания РЗЭ показывает на относительное обеднение европием всех горизонтов.

Расчет величин европиевых аномалий показал, что наибольшее обеднение этим элементом характерно для горизонтов АУ, АУВ, ( $E_{u_{an}} = 0.67$ ), в горизонте О обеднение минимально.

Положительная цериевая аномалия характерна для горизонтов АУВ, ВМg ( $Ce_{an} = 1.06$  и  $1.12$  соответственно). Предполагается, источниками церия в этих горизонтах могут быть несиликатные формы железа и марганца, так как эти соединения содержат в этих горизонтах больше церия, чем других легких лантаноидов.

Отметим, что доля тяжелых и средних оксалаторастворимых РЗЭ от валового содержания больше, чем аналогичная доля легких РЗЭ.

**Основные особенности распределения соединений РЗЭ по профилям четырех почв ЦЛГПБЗ.** Значения нормированных по ГРП валовых содержаний тяжелых РЗЭ в минеральных горизонтах всех четырех почв в целом меньше, чем легких и средних. Этому может быть дано следующее объяснение: ионы тяжелых РЗЭ более способны к комплексообразованию, чем ионы легких [9, 14], что приводит к более интенсивному вымыванию тяжелых РЗЭ из профиля [14, 16, 21] в условиях гумидного климата.

Замечено, что для элювиальных горизонтов изученных почв характерно наиболее сильное обеднение тяжелыми лантаноидами по сравнению с ГРП, а также большие значения европиевых аномалий. Известно, что РЗЭ способны сорбироваться на поверхностях глинистых минералов, а также могут входить в межпакетные промежутки [14, 25], замещая ионы щелочных и щелочноземельных металлов [14, 20]. Увеличение адсорбции РЗЭ происходит с увеличением рН раствора [12, 14]. Определенное влияние оказывает состав почвенных минералов и их устойчивость к разрушению [1]. В илистой фракции горизонта EL подзолистых и торфянисто-подзолисто-глееватых почв ЦЛГПБЗ преобладают почвенный хлорит, вермикулит, каолинит, плохо окристаллизованный иллит [3], которые, по литературным данным [12, 14], обогащены легкими РЗЭ. Возможно, в гумидных условиях одной из причин меньшего содержания тяжелых РЗЭ в элювиальных горизонтах по сравнению с нижележащими является разница в минералогическом составе тонких фракций глинистых

минералов, связанная с протеканием местных почвообразовательных процессов. Необходимы более детальные исследования, показывающие способность глинистых минералов сорбировать РЗЭ в условиях педогенеза. Наибольшее проявление отрицательной европиевой аномалии в элювиальных горизонтах требует дополнительного изучения.

Замечено, что в органогенных горизонтах отрицательная европиевая аномалия проявляется менее сильно, а в подзолистой почве (для горизонта L) есть положительная аномалия этого элемента. Причина, по которой европий в данных горизонтах имеет иное распределение, чем в минеральных, до конца не ясна. Известно, что в органогенных горизонтах подобное может быть связано с замещением в растениях иона  $\text{Ca}^{2+}$  на близкий по ионному радиусу  $\text{Eu}^{3+}$  [6, 19].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованные почвы ЦЛГПБЗ больше обогащены легкими лантаноидами, чем тяжелыми, что соответствует концепциям фракционирования РЗЭ в ходе преобразования пород в процессе гипергенеза. Нормирование валовых содержаний РЗЭ по ГРП позволило установить, что в исследованных почвах в процессе педогенеза происходит дополнительное фракционирование РЗЭ, выраженное в обеднении тяжелыми лантаноидами и европием (в виде отрицательной аномалии), что особенно характерно для элювиальных горизонтов. На этот процесс накладывается также смена почвообразующей породы на условной границе EL–ПВД. Величина отрицательной европиевой аномалии меньше для органогенных горизонтов. Валовое содержание РЗЭ увеличиваются по профилю сверху вниз, на распределение накладывается обеднение в элювиальных горизонтах.

Фракция, связанная с оксалаторастворимыми формами железа и марганца, составляет от 1 до 67% от валового содержания. Наименьшее ее содержание в горизонтах EL, EL<sub>h1</sub>,g, H (1–7%) торфяно-подзолисто-глеевой почвы, EL<sub>f</sub>, AEL (2–9%) подзолистой, O, AY, AYB (2–10%) серо-гумусовой, а также во всех горизонтах агродерново-подзолистой для Pr, Nd, Sm, Eu, Tm (0.4–11%). Наибольшая доля характерна для горизонтов: EL<sub>nn</sub>,g, ПВДG (12–28%) торфяно-подзолисто-глеевой, ПВД (13–26%) подзолистой, BMg (8–23%) серо-гумусовой, EL, BEL для La, Ce (52–67%), Ho, Yb, Lu (22–30%) агродерново-подзолистой. Данная фракция РЗЭ оказывает существенное влияние на перераспределение тяжелых лантаноидов и церия, а также обуславливает развитие положительной цериевой аномалии в некоторых горизонтах. Для нормированных по ГРП распределений РЗЭ

данной фракции характерны положительные цериевые аномалии во всех изученных почвах.

В подзолистой и торфяно-подзолисто-глеевой почвах не отмечены строгие взаимосвязи между содержанием оксалаторастворимых форм железа и марганца и содержанием экстрагируемых вытяжкой Тамма РЗЭ. Возможно, это связано с тем, что содержание РЗЭ в данных фракциях зависит не только от количества фаз-носителей (оксалаторастворимых форм железа и марганца), но и от механизмов сорбции РЗЭ, которые у данных фаз могут отличаться. Однако корреляция между содержанием оксалаторастворимых форм железа и содержанием экстрагируемых вытяжкой Тамма РЗЭ была обнаружена в серо-гумусовой и агродерново-подзолистой почвах.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Водяницкий Ю.Н.* Геохимическое фракционирование лантанидов в почвах и горных породах (обзор литературы) // Почвоведение. 2012. № 1. С. 1–13.
2. *Воробьева Л.А.* Химический анализ почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. 272 с.
3. *Кирюшин А.В., Соколова Т.А., Дронова Т.Я.* Минералогический состав тонкодисперсных фракций подзолистых и торфянисто-подзолисто-глееватых почв на двучленных отложениях Центрального Лесного заповедника // Почвоведение. 2002. № 11. С. 1359–1370.
4. *Мигдисов А.А., Балашов Ю.А., Шарков И.В., Шерстеников О.Г., Ронов А.Б.* Распространенность редкоземельных элементов в главных литологических типах пород осадочного чехла Русской платформы // Геохимия. 1994. № 6. С. 789–803.
5. Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 2004. 342 с.
6. *Amann V.T., Mulqueen P., Horrocks W.D.W.* A continuous spectrophotometric assay for the activation of plant NAD kinase by calmodulin, calcium(II), and europium(III) ions // J. Biochem. Biophys. Methods. 1992. V. 25. № 4. P. 207–217. [https://doi.org/10.1016/0165-022X\(92\)90015-3](https://doi.org/10.1016/0165-022X(92)90015-3)
7. *Braun J.J., Pagel M., Muller J.P., Bilong P., Michard A., Guillet B.* Cerium anomalies in lateritic profiles // Geochim. Cosmochim. Acta. 1990. V. 54. P. 597–605. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90373-S](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90373-S)
8. *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. 143–163. <https://doi.org/10.1007/s11104-012-1407-0>
9. *Cantrell K.J., Byrne R.H.* Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions // Geochim. Cosmochim. Acta. 1987. V. 51. № 3. P. 597–605. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90072-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90072-X)



10. *Chang C., Li F., Liu C., Gao J., Tong H., Chen M.* Fractionation characteristics of rare earth elements (REEs) linked with secondary Fe, Mn, and Al minerals in soils // *Acta Geochim.* 2016. V. 4. P. 329–339. <https://doi.org/10.1007/s11631-016-0119-1>
11. *Cheng H., Fanghua H., Ouyang W., Shaoqing L., Chunye L.I.N., Wenjing Y.* Vertical distribution of rare earth elements in a wetland soil core from the Sanjiang Plain in China // *J. Rare Earths.* 2012. V. 30. № 7. P. 731–738. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60120-3](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60120-3)
12. *Coppin F.* Etude expérimentale de l'adsorption des lanthanides sur une kaolinite et une montmorillonite à 25°C. Toulouse, 2002. [www.theses.fr/2002TOU30008](http://www.theses.fr/2002TOU30008)
13. *Kabata-Pendias A.* Trace Elements in Plants and Soils. Fourth Edition. CRC Press, 2011. 505 p.
14. *Laveuf C., Cornu S.* A review on the potentiality of Rare Earth Elements to trace pedogenetic processes // *Geoderma.* 2009. P. 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.10.002>
15. *Liu H., Pourret O., Guo H., Martinez R.E., Zouhri L.* Impact of hydrous manganese and ferric oxides on the behavior of aqueous rare earth elements (REE): Evidence from a modeling approach and implication for the sink of REE // *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 2018. V. 15. № 12. P. 2837. <https://doi.org/10.3390/ijerph15122837>
16. *Ma Y.J., Huo R.K., Liu C.Q.* Speciation and fractionation of rare earth elements in a lateritic profile from southern China: Identification of the carriers of Ce anomalies, Proceedings of the Goldschmidt Conference. Davos, Switzerland, 2002.
17. *Mihajlovic J., Bauriegel A., Stärk H.J., Roßkopf N., Zeitz J., Milbert G., Rinklebe J.* Rare earth elements in soil profiles of various ecosystems across Germany // *Appl. Geochem.* 2019. V. 102. P. 197–217. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.02.002>
18. *Mihajlovic J., Rinklebe J.* Rare earth elements in German soils – A review // *Chemosphere.* 2018. V. 205. P. 514–523. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.059>
19. *Morishima I., Kurono M., Shiro Y.* Presence of endogenous calcium ion in horseradish peroxidase. Elucidation of metal-binding site by substitutions of divalent and lanthanide ions for calcium and use of metal-induced NMR ( $^1\text{H}$  and  $^{113}\text{Cd}$ ) resonances // *J. Biol. Chem.* 1986. V. 261. № 20. P. 9391–9399.
20. *Mosser C.* Etude géochimique de quelques éléments traces dans les argiles des altérations et des sédiments. Persée-Portail des revues scientifiques en SHS, 1980. V. 63. 229 p.
21. *Ndjigui P.D., Bilong P., Bitom D., Dia A.* Mobilization and redistribution of major and trace elements in two weathering profiles developed on serpentinites in the Lomié ultramafic complex, South-East Cameroon // *J. African Earth Sci.* 2008. V. 50. P. 305–328. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2007.10.006>
22. *Piasecki W., Sverjensky D.A.* Speciation of adsorbed yttrium and rare earth elements on oxide surfaces // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2008. V. 72. P. 3964–3979. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.05.049>
23. *Seto M., Akagi T.* Chemical condition for the appearance of a negative Ce anomaly in stream waters and groundwaters // *Geochem. J.* 2008. V. 42. P. 371–380. <https://doi.org/10.2343/geochemj.42.371>
24. *Tyler G.* Vertical distribution of major, minor, and rare elements in a Haplic Podzol // *Geoderma.* 2004. V. 119. № 3–4. P. 277–290. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2003.08.005>
25. *Wan Y., Liu C.* Study on adsorption of rare earth elements by kaolinite // *J. Rare Earths.* 2005. V. 23. № 3. P. 377–381.
26. *World Reference Base for Soil Resources (WRB).* International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. IUSS Working Group. // *World Soil Resources Reports.* FAO, Rome, 2014. V. 106. P. 181.

## Rare Earth Elements in Soils of the Central Forest State Natural Biosphere Reserve

S. A. Antonova<sup>1</sup> and D. V. Ladonin<sup>1</sup>, \*

<sup>1</sup> *Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

\*e-mail: [ladonin@inbox.ru](mailto:ladonin@inbox.ru)

Total concentrations of REEs and REEs associated with soil-abundant Fe-, and Mn-compounds were studied in four soil profiles (Gleyic Umbrisols, Albic Gleyic Follic Retisols (Raptic), Dystric Albic Retisol) of the Central Forest Nature Reserve. The REE content was normalized to a local standard (the Russian platform clay) and the magnitude of cerium and europium anomalies were quantified [8]. REE concentrations in soils depend on the mineralogy of bedrock but depend largely on pedogenetic processes therefore additional REE fractionation occurs, expressed in lower content of heavy lanthanides and europium than light lanthanides. In eluvial horizons, the expression of the negative europium anomaly is maximal, while in organogenic horizons, the anomaly is weaker or absent. The oxalate-soluble REE fraction affects the redistribution of heavy lanthanides and cerium, and also leads to the development of a positive cerium anomaly in some horizons.

*Keywords:* REEs, REE geochemical fractionation, cerium anomaly, europium anomaly, inductively coupled plasma mass-spectrometry