

УДК 631.4

## Редкоземельные элементы в почвах природных и техногенных ландшафтов Кировской области

© 2016. Е. В. Дабах, к. б. н., доцент, с. н. с.,  
Вятская государственная сельскохозяйственная академия,  
610017, Россия, г. Киров, Октябрьский проспект, д. 133,  
Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН,  
167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,  
e-mail: dabakh@mail.ru

Изучалось содержание и распределение по профилю редкоземельных элементов (РЗЭ) в почвах природных и техногенных ландшафтов Кировской области. Показано, что в природных ландшафтах северной части Кировской области состав и свойства почвообразующих пород, а именно степень участия в формировании профиля почв моренного материала, влияют на содержание и соотношение лантаноидов в почвах. Содержание РЗЭ в почвах варьирует от 50 до 145 мг/кг. В почвообразующих породах с участием моренной составляющей и в почвах, сформировавшихся на них, концентрация РЗЭ ниже, чем в почвах на элювии глин, при этом проявляется тенденция к относительному накоплению тяжёлых лантаноидов. В агродерново-подзолистой почве на элювии глин выявлено элювиальное распределение РЗЭ в профиле, в аналогичной почве на морене более легкие лантаноиды от Се до Tb накапливаются в пахотном горизонте, тяжёлые лантаноиды – (Dy-Lu), а также Y и Sc вымываются из верхних горизонтов. В почвах техногенного ландшафта, сформировавшегося в долине р. Вятки в районе г. Кирово-Чепецка, содержание РЗЭ в почвах варьирует в более широких пределах – от 29 до 245 мг/кг. При нормализации по глинам Русской платформы в почвах проявляется обеднение лёгкими лантаноидами и обогащение тяжёлыми. В почвах заболоченного участка выявлена европиевая аномалия, обусловленная зависимостью поведения элемента от окислительно-восстановительных условий. Концентрации некоторых РЗЭ в почвах, формирующихся на отвалах, более чем в 2 раза выше кларка, что можно оценивать как низкий уровень загрязнения почв РЗЭ.

**Ключевые слова:** редкоземельные элементы (РЗЭ), лантаноиды, почвы, кларк, природные и техногенные ландшафты.

## Rare earth elements in soil of natural and technogenic landscapes of Kirov region

E. V. Dabakh,  
Vyatka State Agricultural Academy,  
133 Oktyabrsky Prospect, Kirov, Russia, 610017,  
Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Division RAS,  
28 Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,  
e-mail: dabakh@mail.ru

The content and distribution of rare earth elements (REE) in soils of natural and technogenic landscapes of Kirov region was studied. It is shown that in natural landscapes of the northern part of Kirov region the content and properties of soil-forming rocks, in particular the role of morainic material in forming soil profile, influence the content and amount of lanthanoides in soil. The amount of REE in soil vary from 50 to 145 mg/kg. In soil-forming rocks with the moranic part, as well as in soils formed on it, REE concentration is lower that in soil on residual deposit clay, there is a tendency to accumulating heavy lanthanoides. In agro-sod-podzol soil on residual deposit clay eluvial distribution of REE in the profile was stated, in soil on moranic material lighter lanthanoides from Ce to Tb accumulate in the plough layer, while heavy lanthanoides (Dy-Lu), as well as Y and Sc, get washed out from the surface soil layer. In technogenic soil formed in the Vyatka valley near Kirovo-Chepetsk REE amount in soil vary within a wider range, from 29 to 245 mg/kg. At clay normalizing on the Russian Platform the amount of light lanthanoides decrease, while heavy ones increase. In swampland soil europium anomaly takes place, which is caused by the dependance of the element on oxidation-reduction conditions. Concentration of some REE in soil formed in dumping sites is 2 times higher than percentage abundance, which can be estimated as a low degree of soil contamination with REE.

**Keywords:** rare-earth elements (REE), lanthanoides, soil, percentage abundance, natural and technogenic landscapes.

Редкоземельными элементами (РЗЭ) называют группу химических элементов, к которой относят лантан (La) и 14 лантаноидов: церий (Ce), празеодим (Pr), неодим (Nd), прометий (Pm), самарий (Sm), европий (Eu), гадолиний (Gd), тербий (Tb), диспрозий (Dy), гольмий (Ho), эрбий (Er), тулий (Tm), иттербий (Yb), лютеций (Lu); часто в эту группу включают иттрий (Y), иногда скандий (Sc). Название группы элементов обусловлено ограниченным их использованием (редкие), а также способностью металлов образовывать тугоплавкие, практически не растворимые в воде оксиды, которые раньше называли «землями».

В зависимости от радиуса иона, определяющего свойства элементов, РЗЭ обычно разделяют на группы: цериевую (La-Nd) и иттриевую (Tb-Lu) или на лантановую (La-Nd), иттриевую (Sm-Ho) и скандиевую (Er-Lu) [1]. Лантаноиды (Ln) делятся на две подгруппы: более растворимые и более основные элементы от La до Gd, а также менее основные и менее растворимые элементы – от Tb до Lu. Концентрация элементов первой подгруппы примерно  $n \cdot 10$  мг/кг, второй –  $0, n \cdot n$  мг/кг [2].

Лёгкие элементы цериевой подгруппы с атомной массой менее 153 и ионным радиусом более 95 пм, включающие элементы от Ce до Eu, и тяжёлые – с атомной массой более 153 – от Gd до Lu, а также близкий по химическим свойствам Y (атомная масса 88,9), различаются по геохимическому поведению [3]. В литературе отмечено, что границы между группами лантаноидов весьма произвольные [4]. Для большинства редкоземельных элементов наиболее характерна степень окисления +3. В природе церий может образовывать соединения со степенью окисления +4 (менее характерны они для тербия); у европия и иттербия устойчивы соединения со степенью окисления +2.

Кларки РЗЭ невелики (суммарно  $1 \cdot 10^{-2}$  %) и по правилу Оддо-Гаркинса у лантаноидов с чётными атомными номерами они выше, чем с нечётными [1]. Содержание РЗЭ в почвах составляет от 30 до 700 мг/кг [5], концентрации их соизмеримы с концентрациями таких распространённых тяжёлых металлов, как кадмий, медь, свинец [6]. Происхождение, содержание и динамика РЗЭ элементов в почвах представлены в работах [7, 8]. В последнее время, благодаря внедрению в лабораторную практику метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, появились работы, посвящённые содержанию, распределению

по профилю и поведению РЗЭ в разных типах почв России. Например, редкие элементы, в том числе и РЗЭ, определяли при ландшафтно-геохимическом картировании южных регионов России и поймы р. Енисей [9]. В работе [10] показано, что среднее содержание Y в пяти почвах (кроме технозёма) 24–35 мг/кг, что ниже кларкового – 40 мг/кг. При этом в аллювиально-дерновых почвах на о. Закурье содержание Y в среднем заметно выше (29–35 мг/кг), чем в дерновых почвах на берегах р. Чусовой (24–25 мг/кг). Это обогащение иттрием аллювиально-дерновых почв, вероятно, обязано аллювию. В аллювиальных почвах (в поймах рек – притоков р. Камы) проявляется аккумуляция лантаноидов в оршштейнах, причём церий накапливается в оршштейнах верхних горизонтов, лантан – нижних. Установлено, что некоторые лантаноиды (La, Ce, Gd, Y, Lu) предпочтительнее закрепляются оксидами Mn, чем оксидами Fe (за исключением Nd), в кальците возможно замещение  $Ca^{2+}$  лантаноидами. Гумус способен закреплять церий и другие лантаноиды только при насыщенности его конкурирующим металлом – железом [4].

В почвах в зоне влияния Череповецкого металлургического комбината отмечалось существенное увеличение содержания празеодима и тербия, проявлялась слабая тенденция к увеличению содержания лёгких лантаноидов от лантана до самария включительно. Миграция лантаноидов по профилю затруднена, повышенные содержания их отмечены в горизонтах А. По мере увеличения порядкового номера наблюдалось снижение содержания лантаноидов в почвах [11]. Сопоставимое содержание РЗЭ в почвах различных регионов свидетельствует об их относительной химической инертности, однако анализ данных проводился в основном для верхних горизонтов почв [3, 12]. В последнее время активно изучается влияние почвообразовательного процесса на перераспределение РЗЭ по профилю почв. Установлено, что Ce, La и Y характеризуются ярко выраженным элювиально-иллювиальным перераспределением в почвах подзолистого ряда, выявлена достоверная связь их с содержанием железа [13, 14]. Отмечено, что лёгкие лантаноиды в подзолах на элювии гранита выщелачиваются полнее, чем тяжёлые [4]. Выраженное элювиально-иллювиальное распределение La, Ce, Sm, Eu выявлено в профиле серых лесных почв Приволжской возвышенности [15]. В работе [12] отмечены тенденции к биогенной аккумуляции Nd, Ce,

Dy и альфегумусовому накоплению Nd, Pr, La в почвах Приокско-террасного биосферного заповедника. Церий, лантан, иттрий и иттербий изучались в почвах Алтая [16]. Было отмечено, что элементы образуют устойчивые комплексы и труднорастворимые соединения, что препятствует их выщелачиванию. Содержание их в почвах было на уровне кларка. Считают, что лантаноиды являются химически инертными в почвах гумидного климата [17, 18]. Содержание лантаноидов изучалось как в современных почвах, так и в палеопочвах Южного Урала. Представлен убывающий ряд среднего содержания РЗЭ – общий для палеопочв, современных почв и культурных слоев:  $Ce > Nd > La > Sm > Yb > Eu > Tb > Lu$ , сделано предположение о ведущей роли минеральных компонентов в удержании лантаноидов, так как содержание органического вещества в погребённых почвах в 5 раз ниже, а концентрации РЗЭ сопоставимы; обозначена проблема нормирования содержания валовых форм редких элементов в почвах [19, 20]. В обзоре, посвящённом биогеохимии лантаноидов (Ln), показано, что поведение их в почвах и поступление в растения зависит от устойчивости Ln-содержащих минералов, от рН (снижение рН увеличивает подвижность лантаноидов), от органических лигандов, от окислительно-восстановительного потенциала (в частности, для Ce и Eu), от деятельности микроорганизмов [21].

При оценке содержания РЗЭ в почвах обычно ориентируются на кларки элементов в земной коре, либо на литературные данные о среднем содержании их в почвах мира. Однако значения, приводимые разными авторами, различаются весьма существенно [2]. В настоящее время использование РЗЭ в промышленности и сельском хозяйстве довольно ограниченное, но интерес к ним как к перспективному сырью для производства магнитов, люминофоров, аккумуляторов, лёгких конструкций, электромобилей, альтернативных источников энергии и других высокотехнологичных продуктов возрастает [22]. В связи с этим проблема определения фоновых концентраций и нормирования содержания РЗЭ в почвах мира является весьма актуальной.

Целью настоящей работы является изучение содержания РЗЭ в почвах природной и техногенной территорий Кировской области.

### Материалы и методы

Исследования проводились на двух площадках в Кировской области (рис. 1, см. цветную вкладку).

Первая – условно чистая территория – расположена на севере области в окрестностях с. Сырьяны Белохолуницкого района в 60 км к северо-востоку от областного центра; вторая – техногенная территория – участок поймы р. Вятки в районе г. Кирово-Чепецка, расположенный в зоне влияния промышленных предприятий. Эта территория находится примерно в 50 км к юго-западу от первой.

Сырьянский участок расположен в северной части Вятских увалов – возвышенности, протянувшейся почти по всей области в меридиональном направлении. В геоморфологическом отношении Сырьянский участок – денудационная равнина со следами аккумуляции, граничащая с аккумулятивно-денудационной четвертичной водно-ледниковой и аллювиально-озерной равниной. Такие ландшафты типичны для северной и центральной части Кировской области и для северо-востока Европейской части России в целом. Вследствие влияния донского оледенения коренные пермские глины здесь часто перекрыты маломощным слоем ледниковых и водно-ледниковых отложений, представленных опесчаненными суглинками с галькой и валунами. Именно на таких породах сформировались дерново-подзолистые легкосуглинистые почвы (разрез 4).

На элювии коренных пород – пермских глин – образовались дерново-подзолистые среднесуглинистые почвы под разнотравно-луговой растительностью на заброшенной пашне (разрез 3). Подзолистые легкосуглинистые почвы под ельником хвощево-снытиевым (разрез 2) сформировались на двучленных отложениях – морене, подстилаемой на глубине 0,6 м элювием глин. Таким образом, три разреза отличаются степенью участия в формировании почв материала ледникового происхождения. Образцы отбирались по горизонтам, кроме того, на четырёх участках бывших пахотных угодий были отобраны смешанные образцы из гумусового горизонта, состоящие из пяти индивидуальных проб. Химический анализ образцов был выполнен в Аналитическом сертификационном испытательном центре Института проблем технологии и микроэлектроники особо чистых материалов РАН (г. Черноголовка Московской области) методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, физико-химические свойства почв определялись в научно-исследовательской экоаналитической лаборатории Вятского государственного университета общепринятыми методами.

**Е. В. ДАБАХ**  
**«РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ПОЧВАХ ПРИРОДНЫХ**  
**И ТЕХНОГЕННЫХ ЛАНДШАФТОВ КИРОВСКОЙ ОБЛАСТИ» (С. 56)**



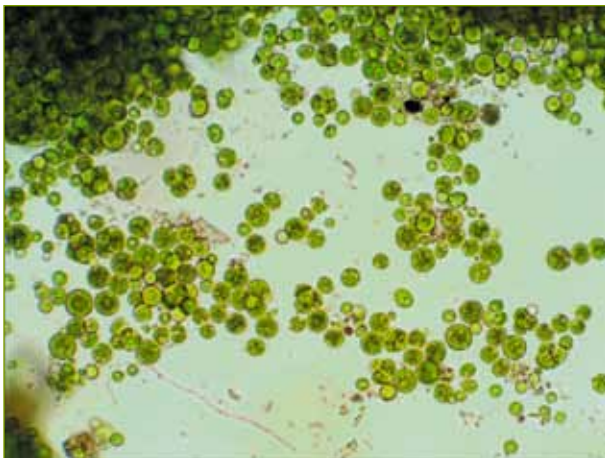
Л. В. КОНДАКОВА, О. С. ПИРОГОВА, Т. Я. АШИХМИНА  
«СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ АЛЬГОФЛОРЫ ПОЙМЕННЫХ  
БИОГЕОЦЕНОЗОВ РЕКИ ВЯТКИ НА ТЕРРИТОРИИ ГПЗ «НУРГУШ»  
И ЗАРЕЧНОГО ПАРКА г. КИРОВА» (С. 68)



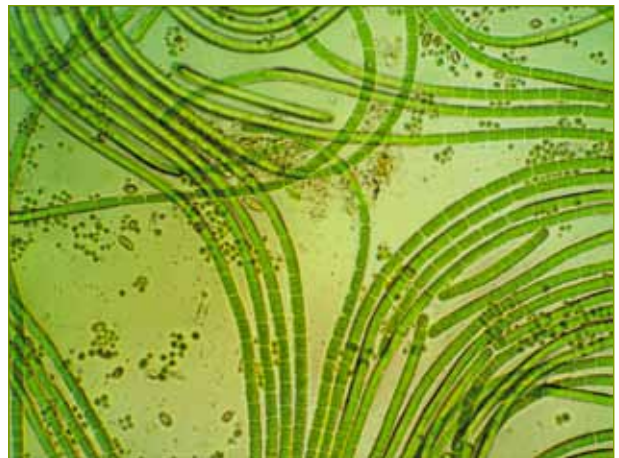
*Phormidium jadinianum*



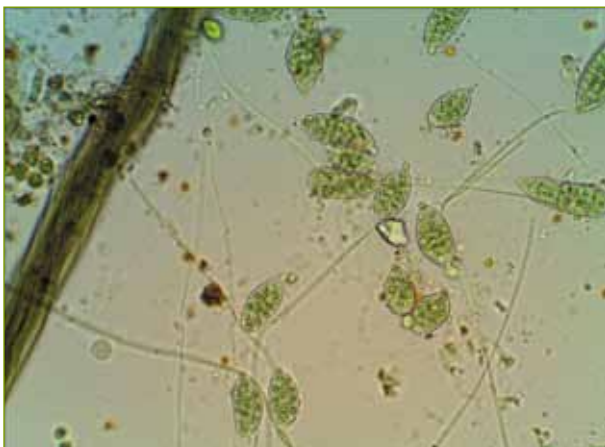
*Phormidium boryanum*



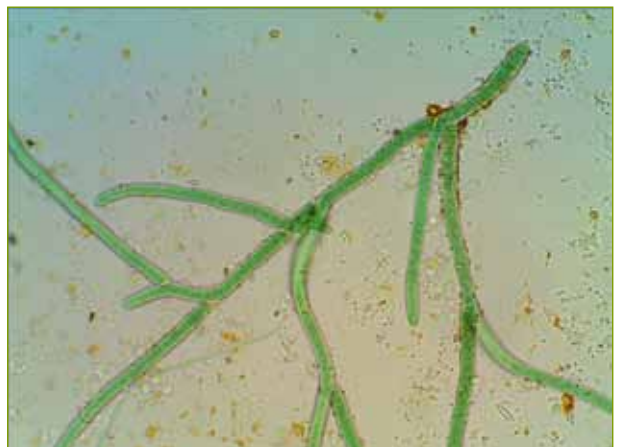
*Eustigmatos magnus*



*Klebsormidium flaccidum*



*Microcoleus vaginatus, Nostoc punctiforme*



*Tolypothrix tenuis*

Результаты и их обсуждение

Свойства почв представлены в таблице 1.

Общее содержание РЗЭ (включая Y и Sc) в почвах Сырьянского участка варьирует от 50 до 145 мг/кг: в верхних горизонтах почв – горизонтах А старопахотных почв – от 42 до 108 мг/кг, в лесной подстилке – около 50 мг/кг, в подзолистом горизонте – 70 мг/кг (табл. 2).

Отметим, что суммарное содержание РЗЭ в почвах на суглинках с участием моренной составляющей Приокско-террасного заповедника (Московская область) аналогичное – 50–150 мг/кг [12], несмотря на то, что районы исследования удалены на значительное расстояние (около 1000 км), и почвы относятся к разным типам. Концентрации лантаноидов, иттрия и скандия в поверхностном слое изученных почв не достигают даже нижней границы диапазонов варьирования концентраций соответствующих элементов и значительно ниже средних значений, указанных разными авторами [2].

Исключением является Tm, содержание которого соответствует средним концентрациям элемента в почвах мира по Юри и Бейкону – 0,16 мг/кг. Содержание РЗЭ в изучаемых почвах ниже их кларков по Виноградову (1962 г.). По распространённости в данных почвах лантаноиды образуют следующий ряд:

$Ce > La > Nd > Pr > Sm > Gd > Dy > Yb \geq Er \geq Eu > Ho \geq Tb > Tm \approx Lu$ .

Такая последовательность элементов характерна и для глин Русской платформы, но отличается от последовательности кларков (по Виноградову, 1962), в которой кларк Nd выше, чем La.

Факторами, влияющими на концентрацию редкоземельных элементов в почвах, являются состав и свойства почвообразующей породы, степень выветренности минералов,

особенности генезиса почв, содержание глинистых минералов и органического вещества, характер и уровень антропогенной нагрузки, деятельность микроорганизмов [4].

Поскольку содержание РЗЭ в незагрязнённых почвах прежде всего определяется их концентрациями в почвообразующих породах, для выявления аномалий РЗЭ, обусловленных особенностями состава и характера выветривания пород, лантаноиды были нормализованы по хондриту и по глинам Русской платформы (табл. 3, рис. 1 и 2) [23].

По сравнению с хондритом концентрации лантаноидов в осадочных породах значительно выше, особенно в продуктах выветривания пермских глин. Во всех почвообразующих породах выявлена преимущественная обогащённость лёгкими лантаноидами (La-Sm). С увеличением атомной массы нормализованное содержание элементов лёгкой фракции снижается в элювии глин и в моренных суглинках. При подстилании морены элювием глин в верхнем слое двучленных отложений – почвообразующей породе – проявляется значительная обогащённость горизонта церием.

При нормализации по глинам Русской равнины, напротив, отмечается обеднёность всех пород лантаноидами, в меньшей степени породы обеднены церием (рис. 2). И если в глинах экзогенные процессы способствовали относительно равномерному выщелачиванию всех элементов (за исключением Ce), то в породах ледникового происхождения степень обеднённости легкими лантаноидами выше, чем тяжёлыми. Возможно, такая закономерность обусловлена накоплением в морене более устойчивых к выветриванию минералов, содержащих тяжёлые лантаноиды. Накопление устойчивых к выветриванию минералов циркона и рутила вследствие длительной транспортировки обломочного материала

Таблица 1

Свойства почв Сырьянского участка

№ площадки отбора образца	Горизонт, глубина, см	pH <sub>KCl</sub>	Гидролитическая кислотность	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	C, %
			мг-экв./100 г			
1	Апах 0–25	5,5	1,9	63,1	87,7	2,31
2	A <sub>0</sub> 0–5	3,6	н/о	н/о	н/о	>15
2	A2 5–17	3,9	6,1	н/о	н/о	1,97
3	Апах 0–25	5,2	1,9	66,2	162,3	1,74
4	Апах 0–23	4,0	5,5	9,2	73,1	2,74
5	Апах 0–27	4,5	4,1	19,5	56,9	2,70
7	Апах 0–25	5,3	2,9	60,3	123,2	2,30
8	Апах 0–20	6,0	0,5	108,1	106,1	2,50

Примечание: н/о – не определялось.

Таблица 2

Содержание редкоземельных элементов в почвах Сырьянского участка

№ площадки отбора образца	Горизонт	Глубина, см	Содержание РЗЭ, мг/кг														Суммарное содержание РЗЭ		
			La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		Y	Sc
Пл. 1	Апах	0–25	10,3	23,7	2,5	8,9	1,7	0,46	1,6	0,22	1,5	0,31	1,0	0,15	1,2	0,20	8,9	5,6	68,24
	Ао	0–5	7,9	17,9	1,9	6,9	1,4	0,32	1,2	0,16	1,1	0,22	0,76	0,10	0,8	0,12	6,9	3,7	51,38
Пл. 2	А2	5–17	10,1	24,1	2,5	10,0	1,9	0,44	1,6	0,27	1,7	0,35	1,1	0,17	1,3	0,16	10,3	4,4	70,39
	В1	17–27	10,4	27,8	2,4	9,4	1,8	0,40	1,5	0,23	1,5	0,30	0,91	0,14	1,1	0,18	9,3	5,4	72,76
	В2	27–40	11,5	33,6	2,6	10,0	1,7	0,51	1,7	0,31	1,6	0,29	1,1	0,16	1,1	0,18	10,2	5,9	82,45
Пл. 3	ВС	40–60	10,7	33,7	2,9	10,6	2,2	0,57	2,1	0,35	2,0	0,40	1,3	0,24	1,4	0,18	13,9	8,5	91,04
	Апах	0–25	9,4	24,2	2,3	9,0	1,6	0,37	2,6	0,21	1,4	0,23	0,88	0,17	1,1	0,16	8,9	6,3	68,82
	В1	25–33	17,6	42,7	3,7	13,7	2,5	0,56	2,0	0,29	1,9	0,34	1,2	0,19	1,4	0,20	10,9	8,3	107,48
	В2	33–47	20,0	56,4	4,4	16,2	2,9	0,70	2,7	0,40	2,5	0,51	1,5	0,25	1,7	0,22	15,7	11,0	137,08
Пл. 4	ВС	<47	22,0	53,7	5,3	18,8	3,8	0,77	3,3	0,50	2,8	0,57	1,7	0,24	1,7	0,27	17,2	11,3	143,95
	Апах	0–23	7,9	19,3	2,1	7,2	1,5	0,37	1,3	0,17	1,0	0,22	0,81	0,12	0,9	0,14	7,0	4,0	54,03
Пл. 5	В	23–46	7,9	16,5	1,9	6,9	1,1	0,25	1,1	0,15	1,2	0,27	0,86	0,13	0,87	0,15	8,2	4,0	51,48
	ВС	46–61	9,7	24,1	2,3	7,7	1,3	0,36	1,4	0,24	1,5	0,31	1,0	0,15	1,0	0,15	16,4	10,7	78,31
Пл. 7	Апах	0–27	9,5	20,2	2,3	8,2	1,7	0,36	1,4	0,23	1,3	0,25	0,93	0,16	1,0	0,12	7,9	4,8	60,35
	Апах	0–25	17,9	38,4	4,2	17,4	2,9	0,53	2,8	0,44	2,8	0,51	1,5	0,18	1,7	0,25	10,6	5,7	107,81
Пл. 8	Апах	0–20	14,5	31,7	3,4	14,0	2,3	0,45	2,0	0,36	2,0	0,38	1,2	0,17	1,2	0,19	10,3	5,3	89,45
	Кларк по Виноградову, 1962		29	70	9	37	8	1,3	8	4,3	5	1,7	3,3	0,27	3,3	0,8	29	10	–

Таблица 3

Исходные данные для нормализации лантаноидов

Объект	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Хондрит	0,31	0,81	0,12	0,60	0,195	0,074	0,26	0,047	0,322	0,072	0,210	0,032	0,209	0,032
Глины Русской платформы (Мигдисов и др., 1994)	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
Элювий глин	22,0	53,7	5,3	18,8	3,8	0,77	3,3	0,50	2,8	0,57	1,7	0,24	1,7	0,27
Двучленные отложения (верхний слой)	10,7	33,7	2,9	10,6	2,2	0,57	2,1	0,35	2,0	0,40	1,3	0,24	1,4	0,18
Моренные суглинки	9,7	24,1	2,3	7,7	1,3	0,36	1,4	0,24	1,5	0,31	1,0	0,15	1,0	0,15

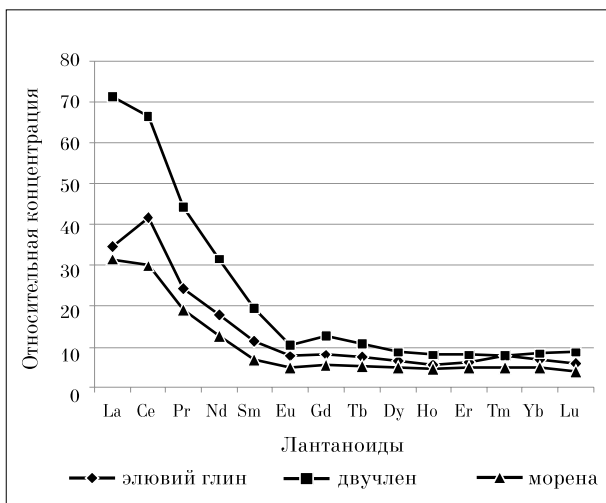


Рис. 1. Лантаноиды в почвообразующих породах (нормализация по хондриту)

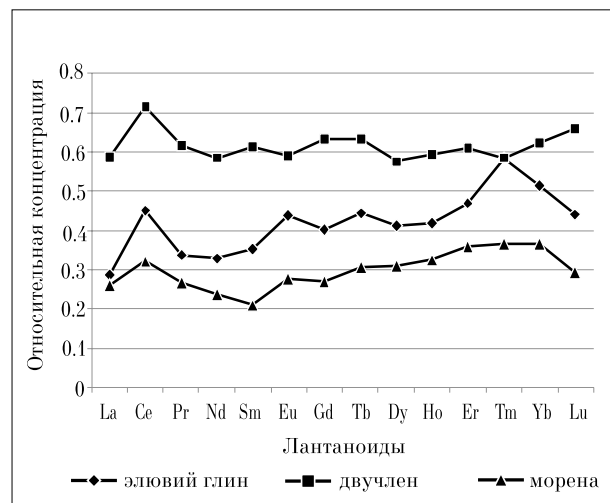


Рис. 2. Лантаноиды в почвообразующих породах (нормализация по глине)

характерно для морены днепровского оледенения [24]. До недавнего времени полагали, что на территории Кировской области распространение ледниковых отложений связано с днепровским оледенением. Вероятность того, что лёгкие лантаноиды входят в состав менее устойчивых минералов, была отмечена и в работе [4]. В породах с участием ледникового материала, помимо цериевой, слабо проявляется положительная европиевая аномалия, возможно, благодаря более высокому содержанию устойчивых полевых шпатов.

Характер распределения РЗЭ по профилю почв обусловлен их генезисом. Изученные почвы относятся к подзолистым и агродерново-подзолистым: помимо морфологически хорошо выраженного подзолистого горизонта в лесной подзолистой почве, который в почвах сельхозугодий был вовлечён в пахотный слой, в их макроэлементном составе проявляется элювиальное или элювиально-иллювиальное перераспределение железа и алюминия, харак-

терное для текстурно-дифференцированных почв.

Средние концентрации отдельных элементов в гумусовых (бывших пахотных) горизонтах почв образуют характерную пилообразную кривую, подтверждающую правило Оддо-Гаркинса: лантаноиды с чётными порядковыми номерами более распространены в земной коре, чем с нечётными (рис. 3).

Содержание РЗЭ возрастает вниз по профилю, однако в почве на элювии глин концентрации всех элементов (за исключением Gd) постепенно увеличиваются сверху вниз, а в агродерново-подзолистой почве на морене и в лесной подзолистой почве на двучленных отложениях проявляется тенденция к относительному обеднению лантаноидами (за исключением La и Ce в подзолистой почве) средней части профиля – горизонтов В.

Сравнительный анализ содержания РЗЭ в горизонтах агродерново-подзолистой почвы на элювии глин (разрез 3) позволил предпо-



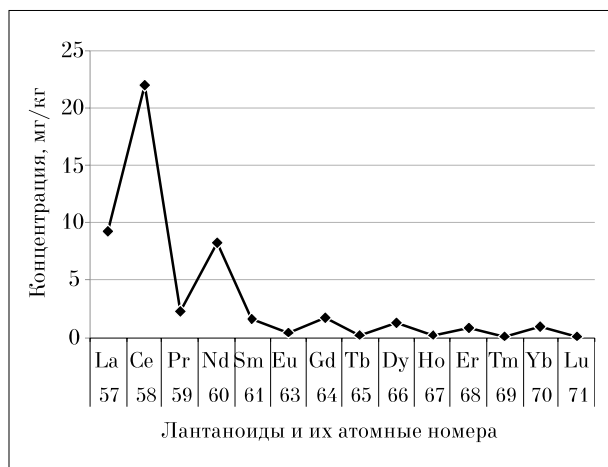


Рис. 3. Распространённость лантаноидов в пахотных горизонтах почв

ложить, что в формировании верхнего – пахотного горизонта некоторое участие ледникового материала всё же присутствует, поскольку смешанные образцы из пахотного горизонта почв на элювии глин с площадок 7 и 8 (табл. 2) очень близки по содержанию РЗЭ к горизонту В1 почвы разреза 3. В любом случае происходит равномерное возрастание концентрации всех РЗЭ вниз по профилю. Максимальный коэффициент иллювирувания 2,5 – у Ho, минимальные 1,2–1,5 – у Gd, Tm, Yb и Lu. Можно предположить биогенное накопление Gd в верхней части профиля. В почве на морене (разрез 4) отмечается накопление более лёгких лантаноидов от Ce до Tb (за исключением La) в пахотном слое и элювиальное распределение по профилю тяжёлых лантаноидов, а также иттрия и скандия.

Вторая – техногенная территория – участок поймы р. Вятки в районе г. Кирово-Че-

пецка. Вятка в этом месте размывает Вятский вал и формирует обширную пойму на левом берегу реки. Мощность аллювиальных отложений составляет около 12 м, ниже они подстилаются красноцветными пермскими глинами. Естественный рельеф поймы сильно изменён многочисленными карьерами, насыпями, дамбами. Почвенный покров представлен аллювиальными почвами с разной степенью оглеения, однако в его составе выделяются участки почв с нарушенным профилем и участки, на которых почвообразование находится на начальной стадии. Распространение загрязнения происходило главным образом по пойменной реке Елховке – притоку 2-го порядка р. Вятки, принимающей стоки предприятий, поэтому наиболее загрязнёнными оказались аллювиальные почвы в прибрежной зоне этого водотока. Образцы из верхних горизонтов почв отбирались на берегах р. Елховки (образцы П 1–П 6, 906), в районе трёхсекционного шламонакопителя отходов химических предприятий, построенного на старом русле р. Елховки (П 8). В центральной пойме закладывался разрез (П 9), образцы из которого отбирались по горизонтам (табл. 4).

Состояние почвенного покрова территории отражено в работе [25]. Почвы в пойме характеризуются слабокислой и близкой к нейтральной реакцией, они загрязнены тяжёлыми металлами, однако превышения ПДК небольшие – от 1,5 до 3.

Диапазон варьирования концентраций РЗЭ в почвах техногенного ландшафта значительно шире – от 30 до 240 мг/кг. Искусственные валы на берегах р. Елховки – основного приёмника стоков химических предприятий, сформированные при изменении её русла,

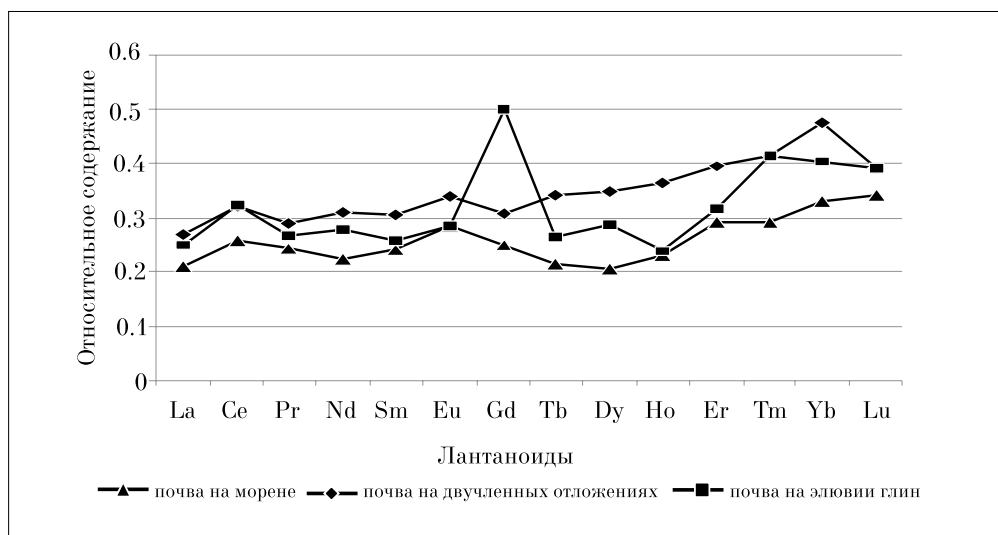


Рис. 4. Содержание лантаноидов в верхних горизонтах почв (нормализация по глине)

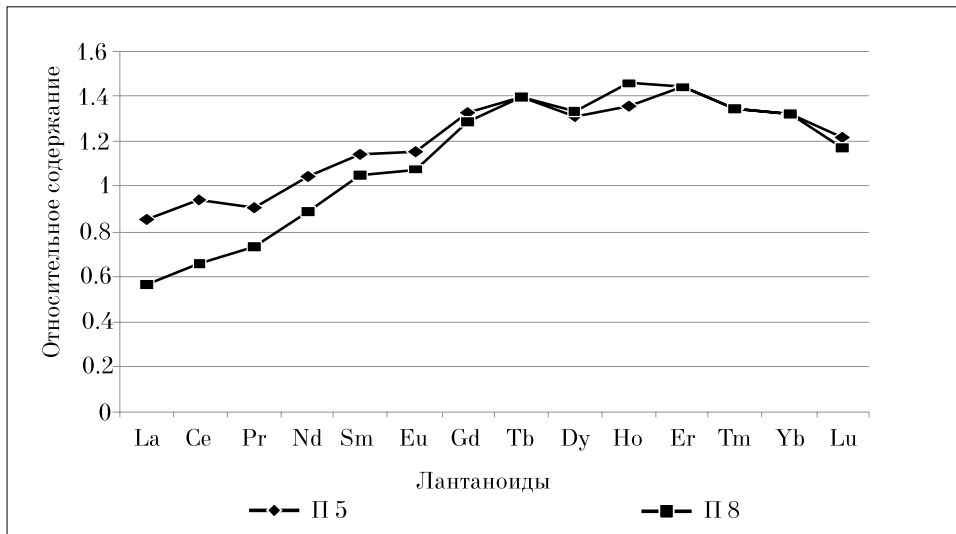


Рис. 5. Содержание лантаноидов в почвах на глине. Нормализация по глинам Русской платформы

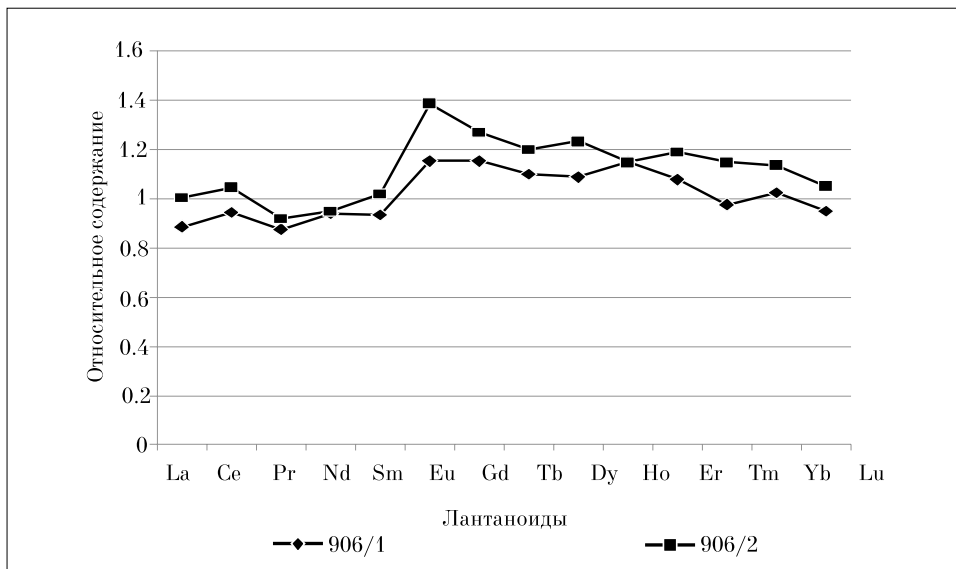


Рис. 6. Содержание лантаноидов в аллювиально-болотной почве. Нормализация по глинам Русской платформы

сложены в основном красноцветными глинами, выходы которых на поверхность отмечены на водоразделе и которые использовались при планировке местности. На них процесс почвообразования идёт в течение нескольких десятилетий. В образцах из гумусовых горизонтов этих почв (образцы П 5 и П 8) суммарное содержание РЗЭ максимальное (табл. 4). Концентрации отдельных элементов близки к их содержанию в глинах Русской платформы. При нормализации по глине отчётливо проявляется выщелачивание лёгких и накопление тяжёлых лантаноидов, причём степень выщелачивания выше в почве, залегающей на гребне вала (П 8), а уровень аккумуляции тяжёлых лантаноидов примерно одинаковый (рис. 5).

В аллювиальных почвах прибрежной зоны р. Елховки (П 1–П 4) общее содержание РЗЭ выше, чем в почвах денудационного ландшафта (Сырьянского участка) 138–192 мг/кг. Концентрации элементов ниже или на уровне кларков (табл. 4). В почвах заболоченного участка прибрежной зоны (906) при нормализации по глине отчётливо проявляется европиевая аномалия, обусловленная зависимостью поведения этого элемента от окислительно-восстановительной обстановки (рис. 6) [4].

Распределение редкоземельных элементов по профилю аллювиальной дерновой почвы носит слабо выраженный аккумулятивный характер, максимальное содержание их отме-

Таблица 4

Содержание редкоземельных элементов в почвах техногенных территорий

№ площадки отбора образца	Глубина см	Содержание элемента, мг/кг														Суммарное содержание РЗЭ		
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		Y	Sc
П 1	0-10	20,1	42,1	4,9	20,4	4,2	0,85	3,8	0,60	3,4	0,68	2,2	0,30	2,0	0,28	20,4	12,1	138,31
П 2	0-18	22,6	47,3	5,5	23,5	5,1	1,1	5,1	0,84	4,9	1,0	3,1	0,43	2,8	0,36	38,2	11,9	173,73
П 4	0-15	27,4	59,4	6,6	28,1	5,8	1,1	5,1	0,80	4,5	0,93	2,8	0,39	2,7	0,38	27,4	19,4	192,8
П 5	0-15	32,1	70,1	7,8	33,5	7,1	1,5	6,9	1,1	6,4	1,3	4,0	0,55	3,6	0,50	43,6	20,3	240,35
П 906	0-7	33,2	70,5	7,5	30,3	5,8	1,5	6,0	0,87	5,3	1,1	3,0	0,40	2,8	0,39	38,2	19,1	225,96
П 906	7-16	37,6	78,2	7,9	30,5	6,3	1,8	6,6	0,95	6,0	1,1	3,3	0,47	3,1	0,43	41,7	19,4	245,35
П 6	5-15	8,8	17,2	1,9	8,0	1,6	0,31	1,3	0,20	1,2	0,23	0,74	0,10	0,82	0,094	8,1	5,6	56,19
П 6	30-40	4,5	9,0	1,0	4,0	0,75	0,16	0,68	0,10	0,73	0,14	0,46	0,063	0,49	0,073	3,8	3,3	29,25
П 8	0-15	21,2	48,8	6,3	28,6	6,5	1,4	6,7	1,1	6,5	1,4	4,0	0,55	3,6	0,48	61,9	15,3	214,33
П 91	0-7	28,1	62,1	6,9	29,1	6,0	1,2	5,3	0,82	4,7	0,96	2,9	0,39	2,7	0,37	25,3	21,0	197,84
П 92	7-16	29,1	64,2	7,2	30,2	6,1	1,2	5,2	0,79	4,5	0,91	2,8	0,38	2,7	0,38	21,6	20,7	197,96
П 93	16-26	27,2	61,2	6,6	27,9	5,7	1,1	4,7	0,73	4,2	0,81	2,5	0,35	2,4	0,36	18,8	20,1	184,65
П 94	26-50	24,0	54,7	6,0	24,6	5,0	0,99	4,2	0,67	3,7	0,74	2,3	0,36	2,3	0,32	17,2	19,7	166,78
Кларк по Виноградову, 1962	-	29	70	9	37	8	1,3	8	4,3	5	1,7	3,3	0,27	3,3	0,8	29	10	-

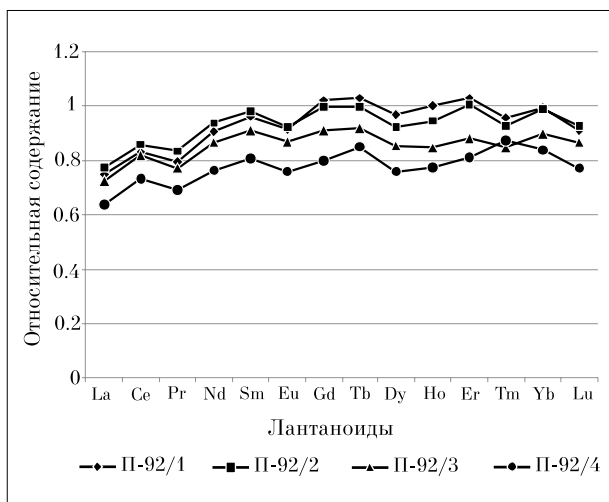


Рис. 7. Содержание лантаноидов в разрезе аллювиальной дерновой почвы (нормализация по глинам Русской платформы)

чается в верхних горизонтах профиля – дернине и гумусовом слое, и постепенно снижается в соответствии с возрастанием лёгкой фракции в гранулометрическом составе. Нормализованное по глине содержание РЗЭ в разрезе показано на рисунке 7. В гумусовых горизонтах аллювиальных почв (разрез 9) степень выщелачивания лёгких элементов значительно ниже, вероятно, вследствие длительного аллювиального процесса.

Возможными источниками загрязнения РЗЭ природного комплекса на этой территории могут быть отходы производства фторопластов и минеральных удобрений, так как в первом случае в качестве сырья используется плавиковый шпат, во втором – апатитовый концентрат. Содержания лантаноидов в почвах близки к их кларкам, однако почти во всех почвах выше кларка содержание тулия, скандия и иттрия. Превышение кларка этих элементов более чем в два раза, которое можно оценивать как загрязнение, отмечено в тяжёлосуглинистых почвах, формирующихся на отвалах (П 5 и П 8), однако такой уровень загрязнения почв считается низким.

### Заключение

Таким образом, содержание РЗЭ в почвах условно фоновой территории, типичной для ландшафтов северо-востока Европейской России, составляет от 50 до 145 мг/кг. Концентрации отдельных элементов значительно ниже их кларков (по Виноградову) и средних значений в почвах мира.

Во всех горизонтах всех почв проявляется цериевая аномалия (причём даже при нормализации по глинам Русской платформы), в меньшей степени проявляется европиевая аномалия.

Состав и свойства почвообразующих пород, зависящих от участия в формировании профиля почв моренного материала, влияют на содержание и соотношение лантаноидов в почвах. В почвообразующих породах с участием моренной составляющей и в почвах, сформировавшихся на них, концентрация РЗЭ ниже, чем в почвах на элювии глин, при этом проявляется тенденция к относительному накоплению тяжёлых лантаноидов. В агродерново-подзолистой почве на элювии глин выявлено элювиальное распределение РЗЭ в профиле, в аналогичной почве на морене более лёгкие лантаноиды от Се до Tb накапливаются в пахотном горизонте, тяжёлые лантаноиды – (Dy-Lu), а также Y и Sc вымываются из верхних горизонтов.

В аллювиальных и турбированных почвах техногенного ландшафта в районе г. Кирово-Чепецка концентрации РЗЭ варьируют в более широких пределах – от 29 до 240 мг/кг. Максимальные концентрации их характерны для молодых почв, формирующихся на пермских глинах, которые широко используются при планировке местности. По сравнению с глинами Русской платформы в почвах проявляется обеднение лёгкими лантаноидами и обогащение тяжёлыми. В почвах заболоченного участка выявлена европиевая аномалия, обусловленная зависимостью поведения элемента от окислительно-восстановительных условий. Концентрации некоторых РЗЭ в почвах, формирующихся на отвалах, более чем в 2 раза выше кларка, что можно оценивать как низкий уровень загрязнения почв РЗЭ.

*Работа выполнена в рамках НИР «Оценка последствий антропогенного воздействия на природные и трансформированные экосистемы подзоны южной тайги» (номер государственной регистрации 115020310080), включенной в государственное задание ИБ Коми НЦ УрО РАН на 2016 г.*

### Литература

1. Перельман А.И. Геохимия. М: Высш. шк., 1989. 528 с.
2. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. Издательство Мир. 1989. 440 с.

3. Переломов Л.В. Взаимодействие редкоземельных элементов с биотическими и абиотическими компонентами почв // *Агрохимия*. 2007. № 11. С. 85–96.

4. Водяницкий Ю.Н. Геохимическое фракционирование лантаноидов в почвах и горных породах (обзор литературы) // *Почвоведение*. 2012. № 1. С. 69–81.

5. Bohn R.L., Mc Neal B.L., O'Conner G.A. *Soil Chemistry*. 2nd Edition. New York: John Wiley & Sons, 1985. 341 p.

6. Водяницкий Ю.Н., Савичев А.Т. Содержание малоизученных тяжёлых и сверхтяжёлых металлов в фоновых и загрязнённых почвах // *Современные проблемы загрязнения почв. III Международная научная конференция*. Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, 24–28 мая 2010 года. С. 22–26.

7. Tyler G. Rare earth elements in soil and plant systems – a review // *Plant and Soil*. 2004. V. 267. P. 191–206.

8. Hu Z., Haneklaus S., Sparovek G., Schnug E. Rare earth elements in soil // *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 2006. V. 37. P. 1381–1420.

9. Алексеенко В.А. Редкие химические элементы в почвах ландшафтов юга Европейской части России // *Современные проблемы загрязнения почв: III Международная научная конференция*. Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, 24–28 мая 2010 года. С. 20–26.

10. Водяницкий Ю.Н. Тяжёлые и сверхтяжёлые металлы и металлоиды в загрязнённых почвах. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2009. 95 с.

11. Ладонин Д.В. Загрязнение почв Череповецкого промышленного района лантаноидами // *Современные проблемы загрязнения почв. IV Международная научная конференция*. Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, 27–31 мая 2013 года. С. 125–131.

12. Переломов Л.В., Асаинова Ж.С., Йошида С., Иванов И.В. Содержание редкоземельных элементов в почвах Приокско-Террасного биосферного заповедника // *Почвоведение*. 2012. № 10. С. 1115–1126.

13. Водяницкий Ю.Н., Горячкин С.В., Савичев А.Т. Распределение редкоземельных (Y, La, Ce) и других тяжёлых металлов в профиле почв подзолистого ряда // *Почвоведение*. 2011. № 5. С. 546–555.

14. Tyler G. Vertical distribution of mayor, minor, and rare elements in Haplic Podzol // *Ceoderma*. 2004. V. 119. P. 277–290.

15. Самонова О.А. Редкоземельные элементы: лантан, церий, самарий, европий – в лесостепных почвах Приволжской возвышенности // *Почвоведение*. 1992. № 6. С. 45–49.

16. Балькин Д.Н., Пузанов А.В. Редкоземельные элементы (Ce, La, Y, Yb) в почвах межгорных котловин Алтая // *Биогеохимия и биохимия микроэлементов в условиях техногенеза биосферы: Материалы VIII международной Биогеохимической Школы, посвящённой 150-летию со дня рождения академика В.И. Вернадского*. Гродненский государственный университет, 11–14 сентября 2013 г. М: ГЕОХИ РАН, 2013. С. 345–348.

17. Самонова О.А. Содержание и распределение редкоземельных элементов в дерново-подзолистой почве Смоленско-Московской возвышенности // *Геохимия ландшафтов и география почв (к 100-летию М.А. Глазовской): Доклады Всероссийской научной конференции*. Москва, 4–6 апреля 2012 г. М.: Географический факультет МГУ, 2012 б. С. 273–275.

18. Самонова О.А. Редкоземельные элементы в дерновых почвах Смоленско-Московской возвышенности // *Тяжёлые металлы и радионуклиды в окружающей среде: Материалы VII международной научно-практической конференции*. Семипалатинский государственный педагогический институт, 4–8 октября 2012 г. Т. 1. Семей, 2012 а. С. 294–298.

19. Некрасова О.А., Дергачёва М.И. Лантаноиды в почвах, палеопочвах и культурных слоях Археологического объекта Степное 7 (Южный Урал) // *Современные проблемы загрязнения почв: IV Международная научная конференция*. Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, 27–31 мая 2013 года. С. 329–333.

20. Дергачева М.И., Некрасова О.А. Редкие элементы в разных объектах археологического памятника Степное 7 (Южный Урал) // *Биогеохимия и биохимия микроэлементов в условиях техногенеза биосферы: Материалы VIII международной Биогеохимической Школы, посвящённой 150-летию со дня рождения академика В.И. Вернадского*. Гродненский государственный университет, 11–14 сентября 2013 г. М: ГЕОХИ РАН, 2013. С. 332–335.

21. Водяницкий Ю.Н., Рогова О.Б. Биогеохимия лантаноидов в почвах // *Бюллетень Почвенного института им. В.В. Докучаева*. 2016. Вып. 84. С. 101–118.

22. Long K.R., Van Gosen B.S., Foley N.K., Corder D. The principal rare earth element deposits of the unated states – a summary of domestic deposits and a global perspective. Scientific investigation report, 2010. 104 p.

23. Мигдисов А.А., Балашов Ю.А., Шарков И.В., Шерстенников О.Г., Ронов А.Б. Распространённость редкоземельных элементов в главных литологических типах пород садового чехла Русской платформы // *Геохимия*. 1994. № 6. С. 789–803.

24. Самойлова Е.М. Почвообразующие породы. М. Изд-во МГУ. 1983. 175 с.

25. Ашихмина Т. Я., Дабах Е. В., Кантор Г. Я., Лемешко А. П., Скугорева С. Г., Адамович Т. А. Изучение состояния природного комплекса в зоне влияния Кирово-Чепецкого химического комбината // *Теоретическая и прикладная экология*, 2010. № 3. С. 18–26.

## References

1. Perelman A.I. *Geochemistry*. M: Vyssh. shk., 1989. 528 p. (in Russian).
2. Kabata-Pendias A., Pendias H. *Microelements in soil and plants*. Izdatelstvo Mir. 1989. 440 p. (in Russian).

3. Perelomov L.V. Reaction of rare earth elements with biotic and abiotic soil components // *Agrokhimiya*. 2007. № 11. P. 85–96 (in Russian).
4. Vodyanitskiy Yu.N. Geochemical functioning of lanthanoides in soils and rocks (review) // *Pochvovedeniye*. 2012. № 1. P. 69–81 (in Russian).
5. Bohn R.L., Mc Neal B.L., O'Conner G.A. Soil Chemistry. 2nd Edition. New York: John Wiley & Sons, 1985. 341 p.
6. Vodyanitskiy Yu.N., Savichev A.T. Amount of heavy and extra-heavy metals in background and contaminated soils // *Sovremennyye problemy zagryazneniya pochv: III Mezhdunarodnaya nauchnaya konferentsiya*. Moskva, MGU im. M.V. Lomonosova, 24–28 maya 2010. P. 22–26 (in Russian).
7. Tyler G. Rare earth elements in soil and plant systems – a review // *Plant and Soil*. 2004. V. 267. P. 191–206.
8. Hu Z., Haneklaus S., Sparovek G., Schnug E. Rare earth elements in soil // *Comm. Soil Sci. Plant Anal*. 2006. V. 37. P. 1381–1420.
9. Alekseenko V.A. Rare elements in soil of landscapes of the south of the European part of Russia // *Sovremennyye problemy zagryazneniya pochv: III Mezhdunarodnaya nauchnaya konferentsiya*. Moskva, MGU im. M.V. Lomonosova, 24–28 maya 2010. P. 20–26 (in Russian).
10. Vodyanitskiy Yu.N. Heavy and extra-heavy metals and metalloids in contaminated soil. M.: *Pochv. in-t im. V.V. Dokuchaeva*, 2009. 95p. (in Russian).
11. Ladonin D.V. Contamination of soil of Cherepovetskiy industrial area with lanthanoides // *Sovremennyye problemy zagryazneniya pochv: III Mezhdunarodnaya nauchnaya konferentsiya*. Moskva, MGU im. M.V. Lomonosova, 27–31 maya 2013. P. 125–131 (in Russian).
12. Perelomov L.V., Asainova Zh.S., Joshida S., Ivanov I.V. Content of rare earth elements in soil of Priokskoterrasnyy nature reserve // *Pochvovedeniye*. 2012 № 10. P. 1115–1126 (in Russian).
13. Vodyanitskiy Yu.N., Goryachkin S.V., Savichev A.T. Distribution of rare earth (Y, La, Ce) and other heavy metals in profile of podzol soil // *Pochvovedeniye*. 2011. № 5. C. 546–555 (in Russian).
14. Tyler G. Vertical distribution of mayor, minor, and rare elements in Haplic Podzol // *Ceoderma*. 2004. V. 119. P. 277–290.
15. Samonova O.A. Rare earth elements: lanthanum, cerium, samarium, europium in forest-steppe soil of the Volga Upland // *Pochvovedeniye*. 1992. № 6. P. 45–49 (in Russian).
16. Balykin D.N., Puzanov A.V. Rare earth elements (Ce, La, Y, Yb) in soil of inter-mountain basins of the Altai // *Biogeokhimiya i biokhimiya mikroelementov v usloviyakh tekhnogeneza biosfery: Materialy VIII mezhdunarodnoy Biogeokhimicheskoy Shkoly, posvyashchennoy* 150-letiu so dnya pozhdeniya akademika V.I. Vernadskogo. Grodnenskiy gosudarstvennyy universitet, 11–14 sentyabrya 2013. M: GEOKHI RAN, 2013. P. 345–348 (in Russian).
17. Samonova O.A. Content and distribution of rare earth elements in sod-podzol soil of the Smolensko-Moskovskaya Upland // *Geokhimiya landshaftov i geografiya pochv (k 100-letiyu M.A. Glazovskoy)*. *Doklady Vserossiyskoy nauchnoy konferentsii*. Moskva, 4–6 aprelya 2012. M.: Geograficheskiy fakultet MGU, 2012 b. P. 273–275 (in Russian).
18. Samonova O.A. Rare earth elements in sod soil of the Smolensko-Moskovskaya Upland // *Tyazhelye metally i radionuklidy v okruzhayushchey srede: Materialy VII Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii Semipalatinskiy gosudarstvennyy pedagogicheskiy institut, 4–8 oktyabrya 2012. T.1*. Semey, 2012 a. P. 294–298 (in Russian).
19. Nekrasova O.A., Dergachova M.I. Lanthanoides in soil, fossil soil and in cultural layers of the Archeologic object Stepnoye 7 (South Ural) // *Sovremennyye problemy zagryazneniya pochv: III Mezhdunarodnaya nauchnaya konferentsiya*. Moskva, MGU im. M.V. Lomonosova, 27–31 maya 2013. P. 329–333 (in Russian).
20. Dergachova M.I., Nekrasova O.A. Rare elements in different objects of the archeological object Stepnoye 7 (South Ural) // *Biogeokhimiya i biokhimiya mikroelementov v usloviyakh tekhnogeneza biosfery: Materialy VIII mezhdunarodnoy Biogeokhimicheskoy Shkoly, posvyashchennoy 150-letiu so dnya rozhdeniya akademika V.I. Vernadskogo*. Grodnenskiy gosudarstvennyy universitet, 11–14 sentyabrya 2013. M: GEOKHI RAN, 2013. P. 332–335 (in Russian).
21. Vodyanitskiy Yu.N., Rogova O.B. Biogeochemistry of lanthanoides in soil / *Bulleten Pochvennogo instituta im. V.V. Dokuchaeva*, 2016. Vyp. 84. P. 101–118 (in Russian).
22. Long K.R., Van Gosen B.S., Foley N.K., Corder D. The principal rare earth element deposits of the unated states – a summary of domestic deposits and a global perspective. Scientific investigation report, 2010. 104 p.
23. Magdisov A.A., Balashov Yu.A., Sharkov I.V., Sherstennikov O.G., Ronov A.B. Distribution of rare earth elements in main lithological types of rock of the sedimentary sheath of the Russian Plain // *Geokhimiya*, 1994. № 6. P. 789–803 (in Russian).
24. Samoylova Ye.M. Soil-forming rocks. M.: Izd-vo MGU. 1983. 175 p. (in Russian).
25. Ashikhmina T.Ya., Dabakh E.V., Kantor G.Ya., Lemeshko A.P., Skugoreva S.G., Adamovich T.A. Studies of the state of the natural complex in the vicinity of the Korovo-Chepetsk chemical plant // *Teoreticheskaya i priklannaya ekologiya*. 2010. № 3. P. 18–26 (in Russian).