

УДК 543

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВРАЩАЮЩЕЙСЯ СПИРАЛЬНОЙ КОЛОНКИ И МИКРОКОЛОНКИ

© 2023 г. Ю. Н. Шатрова^{а, *}, Р. Х. Дженлода^а, Н. Н. Федюнина^б,
В. К. Карандашев^{а, с}, П. С. Федотов^а

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

^бНациональный исследовательский технологический университет “МИСиС”
Ленинский просп., 4, Москва, 119049 Россия

^сИнститут проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук
ул. Осипьяна, 6, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: shatrovajun@gmail.com

Поступила в редакцию 17.10.2022 г.

После доработки 28.11.2022 г.

Принята к публикации 29.11.2022 г.

Редкоземельные элементы (РЗЭ) в настоящее время используют в качестве 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 динамического фракционирования РЗЭ с использованием вращающейся спиральной колонки (ВСК) и микроколонки (МК). Выделяли обменную, специфически сорбированную, связанную с оксидами марганца, связанную с органическим веществом, связанную с аморфными и слабо окристаллизованными оксидами железа и алюминия фракции с применением соответственно 0.05 М раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0.43 М CH_3COOH , 0.1 М раствора $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (pH 3.6), 0.1 М раствора $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (pH 11.0) и 0.1 М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (pH 3.2). Содержание элементов в исходных образцах и фракциях элюата определяли методами атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Согласно полученным данным, основной миграционно-способной формой РЗЭ (до 40% от валового содержания) являются металлоорганические комплексы, экстрагируемые 0.1 М раствором $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Для чернозема (почвы с высоким содержанием органического вещества) фракционирование в ВСК и МК приводит к сопоставимым результатам. Для дерново-подзолистой почвы некоторые отличия наблюдаются при выделении первых трех фракций – обменной, специфически сорбированной и связанной с оксидами марганца. В целом и ВСК, и МК могут быть успешно использованы для динамического фракционирования РЗЭ в почвах. При анализе большого количества образцов предпочтительнее применять МК как более простое и доступное устройство.

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

DOI: 10.31857/S0044450223050134, EDN: MIUXLL

К редкоземельным элементам (РЗЭ) относят 14 лантаноидов, Sc и Y. В почвах естественным источником поступления РЗЭ являются подстилающие породы. К основным антропогенным источникам РЗЭ следует отнести производство и применение удобрений, в частности, поступление в почву фосфогипса – отхода производства минеральных удобрений [1, 2].

Данных об общем содержании элементов, в том числе РЗЭ, в почвах недостаточно, чтобы оценить их связывание с различными органоминеральными фазами почв, подвижность и потен-

циальную биологическую доступность. Для этого используют последовательное экстрагирование, при котором образец почвы подвергают воздействию различных выщелачивающих реагентов [3].

По рекомендациям Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК), последовательное экстрагирование форм элементов из почв относится к методам фракционирования элементов. Основной принцип такого фракционирования элементов состоит в том, что каждый последующий выщелачивающий реагент должен быть либо сильнее предыдущего по хими-

ческому воздействию, либо иметь другую природу [3]. Выщелачивающие растворы применяют в порядке увеличения их реакционной способности: от растворов нейтральных солей до сильных кислот. При этом уменьшаются подвижность и биологическая доступность элементов [4].

В работах по фракционированию форм элементов [5–7] в основном используют последовательное экстрагирование в статическом режиме, который вызывает реадсорбцию элементов и перекрывание выделяемых фракций. Это может привести к некорректной оценке содержания элементов, связанных с органоминеральными фазами почв. Последовательное экстрагирование в динамическом режиме позволяет избежать таких проблем, так как обеспечивает условия высвобождения элементов, близкие к природным [8].

Среди методов динамического фракционирования элементов наиболее перспективными являются экстрагирование во вращающейся спиральной колонке (ВСК) и микроколонке (МК) [9–11]. При использовании ВСК исследуемый образец почвы (обычно массой около 0.5 г) удерживают в поле центробежных сил, в то время как через колонку прокачивают различные выщелачивающиеся растворы. В МК исследуемый образец почвы удерживают за счет мембранных фильтров [10]. С использованием ВСК и МК проведено фракционирование форм тяжелых металлов [9, 11], селена [10] и мышьяка [11] в образцах почв и донных отложений. Полученные данные показали, что в целом при использовании ВСК и МК наблюдаются сопоставимые результаты. Сравнение результатов фракционирования форм Си и Рб по пятистадийной схеме фракционирования [11] в стандартном образце почвы NIST SRM 2711 показало, что содержание меди в легкорастворимой фракции, извлекаемой 0.05 М нитратом кальция с использованием ВСК, хорошо соответствует содержанию этого элемента в данной фракции, извлекаемой с использованием МК. Аналогичная тенденция отмечена также для фракции, связанной с оксидами марганца, и фракции, связанной с аморфными и слабо окристаллизованными оксидами железа и алюминия [11]. Сопоставимые содержания свинца обнаружены в легкорастворимой и легковосстанавливаемой фракциях [11]. Сопоставимые содержания мышьяка, полученные с использованием ВСК и МК, обнаружены в средnedоступной (специфически сорбированные ионы) и в труднодоступной фракциях (элементы, связанные с кристаллическими оксидами железа и алюминия), извлекаемых 0.05 М раствором $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ и 0.2 М раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4/0.1$ М аскорбиновой кислотой (pH 3.0) соответственно [11]. В образце почвы в случае селена, несмотря на различия его содержаний в индивидуальных фракциях, наблюдали сопоставимые суммарные содержания во фракциях, выделенных с помощью ВСК и МК, и в остаточной фракции [10, 11].

Результаты фракционирования форм РЗЭ в почвах с использованием ВСК представлены в недавних работах [12, 13]. Данные динамического фракционирования форм РЗЭ с использованием МК получены впервые в настоящей работе. Целью настоящего исследования является сравнительное изучение динамического фракционирования РЗЭ с использованием ВСК и МК. В качестве схемы фракционирования элементов выбрали используемую ранее последовательность элюентов [14]. Выделяли следующие фракции: обменную, специфически сорбированную, связанную с оксидами марганца, связанную с органическим веществом, связанную с аморфными и слабо окристаллизованными оксидами железа и алюминия с применением 0.05 М раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0.43 М CH_3COOH , 0.1 М раствора $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (pH 3.6), 0.1 М раствора $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (pH 11.0) и 0.1 М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (pH 3.2) соответственно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые образцы. Объектами исследования были образцы фоновых незагрязненных почв — дерново-подзолистой почвы и типичного чернозема, отобранные в Московской и Курской областях. Образец сельскохозяйственной дерново-подзолистой почвы отобран из поверхностного горизонта (0–20 см) на экспериментальной площадке Почвенного института им. В.В. Докучаева РАН в Московской области. Образец типичного чернозема отобран в лесополосе в Курской области (также из поверхностного горизонта). Свойства данных почв подробно описаны в работе [13]. Доля илистой фракции (<1 мкм) составила соответственно 13 и 33% для дерново-подзолистой почвы и типичного чернозема. Образцы почв сушили на воздухе и просеивали через сито с диаметром отверстий 0.25 мм.

Реагенты. Для приготовления экстрагирующих растворов использовали реагенты квалификации ос. ч.: нитрат кальция, уксусную кислоту, гидроксид аммония, гидрохлорид, пиродифосфат калия, оксалат аммония, гидроксид калия, азотную кислоту. Растворы готовили каждый месяц с применением сверхчистой воды (Type I. ASTM D1193) с удельным сопротивлением 18.2 Мом/см (Millipore Simplicity, Франция).

Динамическое фракционирование форм элементов проводили с использованием планетарной центрифуги, оснащенной ВСК из политетрафторэтилена (Институт аналитического приборостроения РАН, Россия) внутренним диаметром 1.6 мм и объемом 30 мл с учетом подводящих путей и МК из полиоксиметилена с цилиндрическим контейнером высотой 22 мм, диаметром 47 мм и объемом 4 мл с учетом подводящих путей. Подробное описание ВСК приведено в работе [15], а МК — [10].

Перед началом работы ВСК 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. Далее 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 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ для удаления частиц 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. Каждый элюент прокачивали в течение 60 мин. После окончания экстрагирования образец почвы удаляли из остановленной колонки путём 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 проводили в трех повторностях.

Перед началом работы МК оставляли на 2 ч в 10%-ной азотной кислоте, затем в течение 10 мин промывали сверхчистой водой и сушили при комнатной температуре. Образец почвы массой 500 мг помещали в цилиндрический контейнер МК объемом 2.8 мл. На входе и выходе МК заполняли мембранными фильтрами с размером пор 20 мкм, чтобы избежать потери образца при проведении эксперимента. Тefлоновую ленту использовали для предотвращения протечек выщелачивающих растворов. Цилиндрический контейнер с двух сторон закрывали заворачивающимися крышками толщиной 5 мм с отверстиями для подачи выщелачивающих растворов. Образец почвы занимал около половины объема цилиндрического контейнера. Затем МК закрепляли в штативе и 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. Каждый элюент пропускали через колонку в течение 60 мин. Воду между пропусканиями элюентов не прокачивали. После окончания экстрагирования остаточную фракцию и фильтры высушивали при комнатной температуре и подвергали кислотному разложению. Каждый опыт проводили в трех повторностях.

Разложение фильтров и образцов почв. Фильтры разлагали партиями, состоящими из анализируемых и контрольных образцов. В качестве

контрольного образца использовали чистый фильтр. Образцы помещали в тefлоновые стаканы и в каждый стакан добавляли по 0.1 мл раствора смеси изотопов Nd^{146} , Dy^{161} и Yb^{174} , необходимых для контроля полноты разложения. В тefлоновых стаканах образцы смачивали несколькими каплями сверхчистой воды и добавляли 0.5 мл HClO_4 (хлорная кислота, 70%, Suprapur, Merck, Германия), 2 мл HF (плавиковая кислота, 40%, ISO, Merck, Германия) и 0.5 мл HNO_3 (азотная кислота, 65%, макс. 0.0000005% Hg , ISO, Merck, Германия). Стаканы ставили на плитку, закрывали тefлоновыми крышками типа “часовое стекло” и прогревали в течение 30 мин при 130°C. Затем крышки снимали и растворы упаривали до появления интенсивных белых паров хлорной кислоты при нагревании до 170–180°C. Стаканы охлаждали, их стенки обмывали 2 мл сверхчистой воды и полученные растворы снова упаривали до влажных солей. Затем добавляли по 1 мл HCl (соляная кислота, 37%, ISO, Merck, Германия) и 0.2 мл 0.1 М раствора H_3BO_3 и растворы упаривали до объема ≈ 0.7 мл. Полученные растворы переносили в полиэтиленовые пробирки, добавляли 0.1 мл стандартного раствора индия с концентрацией 1 мг/л (внутренний стандарт) и доводили объем полученных растворов сверхчистой водой до 10 мл. В контрольных опытах использовали три тefлоновых стакана, в которых осуществлялась процедура разложения без образца.

При разложении почв образцы помещали в тefлоновые стаканы объемом 50 мл, добавляли 0.5 мл HClO_4 (хлорная кислота, 70% Suprapur, Merck, Германия), 3 мл HF (плавиковая кислота, 40%, ISO, Merck, Германия), 0.5 мл HNO_3 (азотная кислота, 65%, макс. 0.0000005% Hg , ISO, Merck, Германия) и 0.1 мл раствора изотопов Nd^{146} , Dy^{161} , 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 сверхчистой воды и снова упаривали образцы. После этого добавляли 2 мл HCl (соляная кислота, 37%, ISO, Merck, Германия) 0.2 мл 0.1 М раствора H_3BO_3 и растворы упаривали до 0.6 мл каждый. Полученные растворы переносили в полиэтиленовые бюксы, добавляли 0.2 мл стандартного раствора индия с концентрацией 1 мг/л (внутренний стандарт) и доводили объем растворов сверхчистой водой до 20 мл [16]. В контрольных опытах использовали три тefлоновых стакана, в которых осуществлялась процедура разложения без образца. Для проверки правильности результатов анализа образцов почв использовали стандартный образец Трапп СТ-2а (ГСО 8671-2005). Результаты определения элементов в стандартном образце находились в доверительном интервале аттестованного значения.

Определение содержания элементов в исходном образце, экстрагируемых и остаточной фракциях. Содержание элементов в исходных образцах и остаточной фракции определяли методами атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП). Параметры работы приборов описаны в работе [12].

Содержание элементов в выделенных экстрагируемых 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°C), 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 HNO₃ (азотная кислота, 65%, макс. 0.0000005% Hg, ISO, Merck, Германия). Контрольные растворы каждого экстрагента анализировали совместно с растворами соответствующих фракций.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве схемы фракционирования форм РЗЭ выбрали последовательность реагентов, первоначально предложенную для фракционирования форм тяжелых металлов [14]. Последовательность экстрагентов в пятистадийной схеме основана на их способности достаточно селективно извлекать определенные формы элементов [14].

Раствор нитрата кальция, 0.05 М, используют в качестве реагента, который вытесняет обменную фракцию (ионы РЗЭ, удерживаемые органическими фазами почвы за счет электростатических сил) [17]. По данным [17], применение экстрагента с такой концентрацией считается оптимальным. Растворы уксусной кислоты с концентрацией 0.1–0.43 М обычно применяют для экстрагирования РЗЭ, находящихся в кислоторастворимой фракции (карбонаты в карбонатных почвах и специфически сорбированные ионы РЗЭ на поверхности глинистых минералов, оксидов железа, марганца, алюминия и органического вещества в почвах без карбонатов). По мнению Ладонина [17], оптимально использование 0.43 М уксусной кислоты. Неподкисленный 0.1 М раствор гидроксиламина гидрохлорида при pH 3.6 применяют для растворения оксидов марганца без существенного воздействия на оксиды и гидроксиды железа и алюминия, а также на органическое вещество [18]. Раствор пирогосфата калия (0.1 М) при pH 11.0 применяют для извлечения РЗЭ, находящихся в виде металлоорганических комплексов (гуматы и фульваты). Отмечается, что при применении этого реагента в раствор могут переходить элементы, связанные с оксидами марган-

ца, поэтому оксиды марганца (легковосстанавливаемая фракция) необходимо выделять перед применением пирогосфата калия [8]. Применение реактива Тамма (0.1 М раствор (NH₄)₂C₂O₄, pH 3.2) приводит к растворению аморфных и слабо окристаллизованных оксидов железа и алюминия [19].

Динамическое фракционирование форм РЗЭ в исследуемых образцах почв. Результаты динамического фракционирования форм РЗЭ, полученные при использовании ВСК и МК, 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 использовании ВСК составляет 89–110% от их валового содержания. При применении МК эта величина составляет 88–113%. Такая погрешность является вполне приемлемой при фракционировании форм элементов в почвах [9–11].

На рис. 1 представлены диаграммы распределения РЗЭ между экстрагируемыми фракциями дерново-подзолистой почвы и типичного чернозема, выделенными с применением ВСК и МК. Согласно результатам, полученным с применением ВСК и МК, среди экстрагируемых форм РЗЭ преобладают металлоорганические комплексы. Пирогосфат калия извлекает от 9% (La, Ce) до 20% (Eu, Gd) от валового содержания РЗЭ из дерново-подзолистой почвы и от 24% (La, Ce) до 45% (Eu, Gd) из типичного чернозема при использовании обоих методов. Также заметную роль в связывании РЗЭ могут играть аморфные и слабо окристаллизованные оксиды железа и алюминия (умеренно восстанавливаемая фракция), извлекаемые 0.1 М раствором оксалата аммония (pH 3.2). Эта фракция содержит до 4% РЗЭ в дерново-подзолистой почве и до 5–10% РЗЭ в типичном черноземе при использовании ВСК и МК. Доля первых трех фракций РЗЭ, полученных при использовании ВСК и МК, не превышает 2% для обоих типов почв.

Сравнительное изучение фракционирования форм РЗЭ в динамическом режиме при применении вращающейся спиральной колонки и микроколонки. Как видно из рис. 1, очень близкие результаты получены с использованием ВСК и МК для двух последних фракций РЗЭ, связанных с органическим веществом и связанных с аморфными и слабо окристаллизованными оксидами железа и алюминия. Заметные различия наблюдаются для первых трех фракций.

В образце дерново-подзолистой почвы для ряда элементов (от La до Dy), находящихся в обменной фракции, происходит их более эффективное извлечение с использованием МК. Содержания РЗЭ, находящихся в кислоторастворимой фракции, экстрагируемых с использованием ВСК и МК, в целом сопоставимы. Исключение составляют Nd и Sm, что требует дополнительных исследований. Для РЗЭ, содержащихся в легковос-

Таблица 1. Результаты (мг/кг) фракционирования форм РЗЭ в дерново-подзолистой почве ($n = 3, P = 0.95$)

Элемент	Колонка	Водорастворимая и обменная фракция (I); элюент – 0.05 М раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Кислоторастворимая фракция (II); элюент – 0.43 М CH_3COOH	Легковосста-навливаемая фракция (III); элюент – 0.1 М $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$, pH 3.6	Фракция, экстрагируемая пиродифосфатом калия (IV); элюент – 0.1 М раствор $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, pH 11.0	Умеренно восстанавливаемая фракция (V); элюент – 0.1 М раствор $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, pH 3.2	Остаточная фракция	Сумма экстрагируемых и остаточной фракции	Валовое содержание	Степень извлечения, %
La	ВСК*	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
	МК	0.33 ± 0.05	0.10 ± 0.05	0.10 ± 0.02	2.5 ± 0.5	0.85 ± 0.10	24 ± 2	29 ± 4		100
Ce	ВСК*	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
	МК	0.45 ± 0.06	0.30 ± 0.05	0.15 ± 0.02	7.4 ± 0.6	2.5 ± 0.5	50 ± 5	60 ± 7		98
Pr	ВСК*	0.020 ± 0.002	0.035 ± 0.005	0.036 ± 0.005	0.68 ± 0.11	0.25 ± 0.01	5.0 ± 0.5	6.0 ± 0.7	6.2 ± 0.5	97
	МК	0.04 ± 0.01	0.042 ± 0.006	0.013 ± 0.005	0.71 ± 0.05	0.25 ± 0.02	5.5 ± 1.0	6.5 ± 1.0		105
Nd	ВСК*	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
	МК	0.13 ± 0.02	0.35 ± 0.10	0.052 ± 0.005	2.7 ± 0.4	0.80 ± 0.02	21 ± 2	25 ± 4	24 ± 2	104
Sm	ВСК*	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
	МК	0.020 ± 0.005	0.011 ± 0.002	0.010 ± 0.002	0.63 ± 0.10	0.17 ± 0.02	4.0 ± 0.6	4.8 ± 0.5		103
Eu	ВСК*	<ПО**	<ПО	<ПО	0.13 ± 0.02	0.040 ± 0.004	0.65 ± 0.01	0.8 ± 0.1	0.8 ± 0.1	101
	МК	0.005 ± 0.002	<ПО	<ПО	0.13 ± 0.02	0.040 ± 0.005	0.65 ± 0.10	0.90 ± 0.15		107
Gd	ВСК*	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
	МК	0.04 ± 0.01	0.032 ± 0.010	0.013 ± 0.002	0.67 ± 0.05	0.18 ± 0.02	3.0 ± 0.5	4.1 ± 0.6		110
Tb	ВСК*	<ПО	<ПО	<ПО	0.10 ± 0.02	0.022 ± 0.002	0.42 ± 0.04	0.52 ± 0.05	0.54 ± 0.04	95
	МК	<ПО	<ПО	<ПО	0.10 ± 0.05	0.023 ± 0.005	0.43 ± 0.06	0.6 ± 0.1		101
Dy	ВСК*	<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
	МК	0.010 ± 0.002	0.022 ± 0.004	0.010 ± 0.002	0.50 ± 0.10	0.12 ± 0.02	2.6 ± 0.3	3.3 ± 0.4		103
Ho	ВСК*	<ПО	<ПО	<ПО	0.10 ± 0.02	0.017 ± 0.002	0.52 ± 0.05	0.63 ± 0.06	0.58 ± 0.04	107
	МК	<ПО	<ПО	<ПО	0.09 ± 0.01	0.018 ± 0.005	0.50 ± 0.05	0.63 ± 0.10		104
Er	ВСК*	<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
	МК	<ПО	0.012 ± 0.002	0.004 ± 0.001	0.26 ± 0.02	0.036 ± 0.003	1.5 ± 0.2	2.0 ± 0.2		100
Tm	ВСК*	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	0.24 ± 0.02	0.24 ± 0.05	0.30 ± 0.02	89
	МК	<ПО	<ПО	<ПО	0.033 ± 0.01	<ПО	0.24 ± 0.04	0.30 ± 0.05		94
Yb	ВСК*	<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
	МК	<ПО	0.007 ± 0.002	<ПО	0.20 ± 0.05	0.030 ± 0.005	1.7 ± 0.2	2.0 ± 0.2		88
Lu	ВСК*	<ПО	<ПО	<ПО	0.030 ± 0.004	<ПО	0.30 ± 0.03	0.30 ± 0.02	0.30 ± 0.05	101
	МК	<ПО	<ПО	<ПО	0.03 ± 0.01	<ПО	0.26 ± 0.05	0.30 ± 0.04		97

* Данные из работы [20], ** ПО – предел обнаружения.

Таблица 2. Результаты (мг/кг) фракционирования форм РЗЭ в типичном черноземе ($n = 3$, $P = 0.95$)

Элемент	Колонка	Водорастворимая и обменная фракция (I); элемент — 0.05 М раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Кислотно-растворимая фракция (II); элемент — 0.43 М CH_3COOH	Легковосстанавливаемая фракция (III); элемент — 0.1 М $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, pH 3.6	Фракция, экстрагируемая пирофосфатом калия (IV); элемент — 0.1 М раствор $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, pH 11.0	Умеренно восстанавливаемая фракция (V); элемент — 0.1 М раствор $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, pH 3.2	Остаточная фракция	Сумма экстрагируемых и остаточной фракции	Валовое содержание	Степень извлечения, %
La	ВСК*	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
	МК	0.10 ± 0.02	0.07 ± 0.02	0.025 ± 0.005	7.5 ± 1.0	1.0 ± 0.2	22 ± 3	31 ± 3		99
Ce	ВСК*	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
	МК	0.11 ± 0.03	0.22 ± 0.05	0.04 ± 0.01	17 ± 3	2.5 ± 0.5	45 ± 5	66 ± 10		99
Pr	ВСК*	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
	МК	0.016 ± 0.005	0.04 ± 0.01	0.002 ± 0.001	2.0 ± 0.5	0.27 ± 0.04	4.8 ± 0.7	7.5 ± 0.9		100
Nd	ВСК*	0.060 ± 0.005	0.07 ± 0.01	0.032 ± 0.002	8 ± 1	1.7 ± 0.2	18 ± 2	27 ± 2	28 ± 4	101
	МК	0.05 ± 0.01	0.6 ± 0.1	0.04 ± 0.01	8.2 ± 1.0	1.1 ± 0.1	18 ± 2	30 ± 5		101
Sm	ВСК*	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
	МК	0.021 ± 0.002	0.020 ± 0.005	0.004 ± 0.001	2.0 ± 0.2	0.25 ± 0.03	3.5 ± 0.5	6.0 ± 1.0		101
Eu	ВСК*	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
	МК	0.010 ± 0.002	<ПО	<ПО	0.40 ± 0.05	0.06 ± 0.01	0.56 ± 0.10	1.1 ± 0.2		112
Gd	ВСК*	0.012 ± 0.001	0.012 ± 0.001	0.008 ± 0.001	1.7 ± 0.2	0.42 ± 0.05	$2.6 \pm 0.$	4.8 ± 0.5	4.4 ± 0.4	110
	МК	0.021 ± 0.005	0.04 ± 0.01	<ПО	2.0 ± 0.5	0.30 ± 0.05	2.5 ± 0.4	5.1 ± 0.5		109
Tb	ВСК*	<ПО	<ПО	<ПО	0.22 ± 0.02	0.064 ± 0.007	0.36 ± 0.03	0.65 ± 0.05	0.65 ± 0.05	100
	МК	<ПО	<ПО	<ПО	0.27 ± 0.05	0.05 ± 0.01	0.37 ± 0.05	0.75 ± 0.10		106
Dy	ВСК*	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
	МК	0.010 ± 0.002	0.020 ± 0.005	<ПО	1.4 ± 0.2	0.30 ± 0.03	2.2 ± 0.3	4.0 ± 0.6		105
Ho	ВСК*	<ПО	<ПО	<ПО	0.23 ± 0.02	0.066 ± 0.005	0.43 ± 0.05	0.73 ± 0.08	0.70 ± 0.05	106
	МК	0.0019 ± 0.0003	<ПО	<ПО	0.26 ± 0.02	0.06 ± 0.01	0.42 ± 0.04	0.8 ± 0.1		107
Er	ВСК*	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
	МК	0.006 ± 0.002	0.03 ± 0.01	<ПО	0.7 ± 0.1	0.14 ± 0.05	1.4 ± 0.2	2.2 ± 0.3		106
Tm	ВСК*	<ПО	<ПО	<ПО	0.08 ± 0.001	0.020 ± 0.001	0.21 ± 0.02	0.31 ± 0.03	0.29 ± 0.02	107
	МК	<ПО	<ПО	<ПО	0.10 ± 0.02	0.020 ± 0.005	0.20 ± 0.02	0.32 ± 0.04		112
Yb	ВСК*	<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
	МК	<ПО	0.010 ± 0.002	<ПО	0.60 ± 0.05	0.10 ± 0.02	1.4 ± 0.2	2.1 ± 0.2		95
Lu	ВСК*	<ПО	<ПО	<ПО	0.10 ± 0.02	0.011 ± 0.001	0.23 ± 0.02	0.33 ± 0.03	0.31 ± 0.03	106
	МК	<ПО	<ПО	<ПО	0.10 ± 0.02	0.014 ± 0.003	0.22 ± 0.03	0.33 ± 0.04		105

*Данные из работы [20]; **ПО — предел обнаружения.

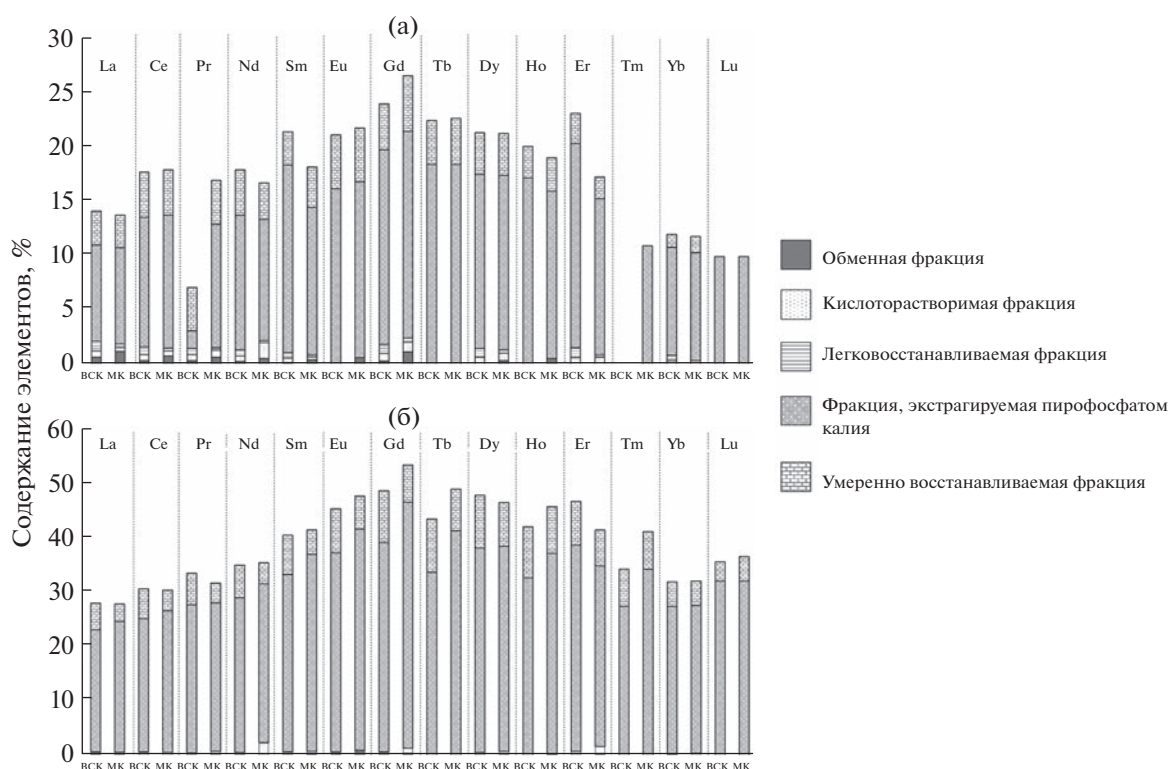


Рис. 1. Распределение РЗЭ в образцах дерново-подзолистой почвы (а) и типичного чернозема (б) при экстрагировании во вращающейся спиральной колонке и микроколоне.

становливаемой фракции, наблюдается более эффективное извлечение с использованием ВСК.

В образце типичного чернозема для ряда РЗЭ (от La до Gd, Dy, Ho, Er) в обменной фракции, полученной при применении ВСК и МК, содержания сопоставимы. В кислоторастворимой фракции содержания РЗЭ также сопоставимы, за исключением Nd, Gd и Er. Для РЗЭ, содержащихся в легковосстанавливаемой фракции, в этом случае более эффективно извлечение с использованием ВСК.

На рис. 2 показано распределение La, Ce и Nd как наиболее представительных элементов, принадлежащих к группе РЗЭ [1]. Сопоставление результатов фракционирования РЗЭ (рис. 2) показало, что содержание РЗЭ для дерново-подзолистой почвы в обменной фракции, экстрагируемой в ВСК, ниже, чем содержание РЗЭ в обменной фракции, полученной в МК. Содержание РЗЭ в кислоторастворимой фракции в целом близки, за исключением неодима. Содержание РЗЭ в легковосстанавливаемой фракции (оксиды марганца), полученной в ВСК, выше содержания РЗЭ во фракции, полученной в МК. Также можно отметить, что содержания данных РЗЭ сопоставимы для фракции, связанной с органическим веществом, и для умеренно восстанавливаемой фракции (аморфные и слабо окристаллизованные оксиды железа и алюминия), полученных в МК и ВСК.

Для типичного чернозема показано, что содержание РЗЭ в легкорастворимой фракции, экстрагируемой в ВСК, в целом соответствует содержанию РЗЭ в легкорастворимой фракции, экстрагируемой в МК. Аналогичная тенденция наблюдается для кислоторастворимой фракции, за исключением неодима и фракции, связанной с органическим веществом. Содержание РЗЭ в легковосстанавливаемой фракции и фракции, связанной с аморфными и слабо окристаллизованными оксидами железа и алюминия, выделенных в ВСК, выше, чем в данных фракциях, полученных с использованием МК.

Статистически значимые различия содержания La, Ce, Nd во фракциях, полученных в ВСК и МК, подтверждены с использованием t -критерия Стьюдента (табл. 3), вычисленного по формуле [21]:

$$t_{\text{эксп}} = \frac{\bar{x} - \bar{z}}{\sqrt{s^2} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}}.$$

Для фракции, экстрагируемой пирофосфатом калия, для La, Ce, Nd статистически значимых различий не наблюдается как для дерново-подзолистой почвы, так и для типичного чернозема. Для дерново-подзолистой почвы значимые различия наблюдаются для лантана в первых трех фракциях, для церия — в обменной и легковосстанавливаемой фракциях, для неодима — в первых трех фракциях и умеренно восстанавливаемой

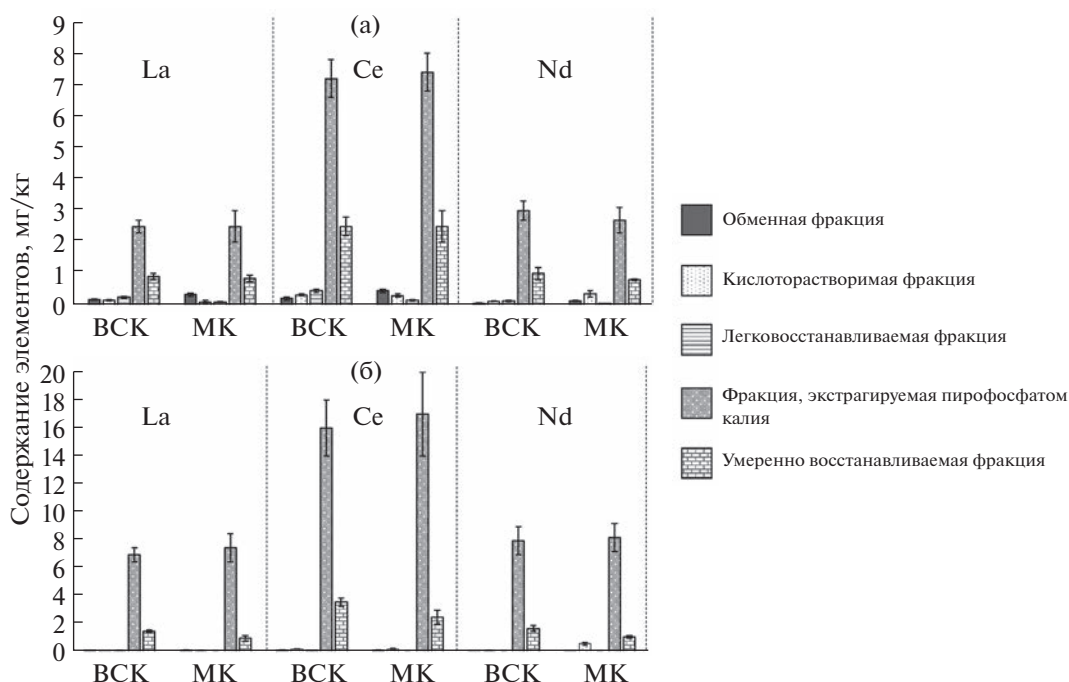


Рис. 2. Сопоставление результатов фракционирования РЗЭ в образцах дерново-подзолистой почвы (а) и типичного чернозема (б), полученных с использованием вращающейся спиральной колонки и микроколонки.

фракции. Для типичного чернозема наблюдаются различия для La и Ce в легковосстанавливаемой и умеренно восстанавливаемой фракциях, для Nd – в первых трех фракциях и в умеренно восстанавливаемой фракции. Следует отметить, что суммарное содержание La, Ce, Nd в первых трех выделенных фракциях для типичного чернозема ниже, чем для дерново-подзолистой почвы, и значимые различия по абсолютной величине для данных фракций пренебрежимо малы.

По-видимому, полученные различия можно объяснить свойствами образцов и особенностями режима перемешивания и контакта жидкой (экстракт) и твердой фаз [9–11].

В ВСК частицы образца могут быть плотно прижатыми к стенкам колонки, что снижает доступность ряда центров связывания РЗЭ. Это, прежде всего, справедливо для минеральных частиц высокой плотности. Менее плотные частицы, например, частицы органического вещества,

Таблица 3. Статистическое сравнение средних содержаний РЗЭ (мг/кг) во фракциях дерново-подзолистой почвы и типичного чернозема, полученных во вращающейся спиральной колонке и микроколонке, с использованием t -критерия Стьюдента* ($t_{4; 0.95} = 2.78$)

Элемент	Водорастворимая и обменная фракции (I); элюент – 0.05 М раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Кислоторастворимая фракция (II); элюент – 0.43 М CH_3COOH	Легковосстанавливаемая фракция (III); элюент – 0.1 М раствор $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, pH 3.6	Фракция, экстрагируемая пирофосфатом калия (IV); элюент – 0.1 М раствор $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, pH 11.0	Умеренно восстанавливаемая фракция (V); элюент – 0.1 М раствор $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, pH 3.2
Дерново-подзолистая почва					
La	13.45	5.92	11.99	0.25	1.77
Ce	4.86	1.04	10.75	0.97	0.60
Nd	13.93	6.41	5.49	1.67	3.11
Типичный чернозем					
La	1.41	1.06	6.27	1.91	7.05
Ce	2.65	0.57	9.02	2.14	7.04
Nd	3.62	14.45	5.88	0.54	12.86

*В таблице приведены значения $t_{\text{эксп}}$.

могут мигрировать внутри колонки под действием асимметричного поля центробежных сил, что увеличивает поверхность контакта между образцом и элюентом [9–11]. В МК частицы образца находятся в виде упакованной массы, через которую пропускают экстрагент [9]. Это может привести к формированию каналов потока экстрагента, что влечет за собой снижение поверхности контакта между образцом и элюентом [9].

Детальное изучение закономерностей изменения эффективности извлечения различных фракций РЗЭ из образцов почв в ВСК и МК требует дальнейших исследований. Однако результаты настоящей работы показывают, что как ВСК, так и МК можно успешно использовать для динамического фракционирования РЗЭ в почвах. При анализе большого количества образцов предпочтительнее применять МК как более простое и доступное устройство.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 19-05-50016) в части фракционирования форм РЗЭ с использованием вращающейся спиральной колонки. Исследование соответствует теме № 0116-2019-0010 ГЕОХИ РАН. Авторы выражают глубокую благодарность Ольге Борисовне Роговой (Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАН) за предоставленные образцы, помощь и поддержку.

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. 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.)
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.)
9. Rosende M., Savonina E.Yu., Fedotov P.S., Miro M., Cerda V., Wennrich R. Dynamic fractionation of trace metals in soil and sediment samples using rotating coiled column extraction and sequential injection microcolumn extraction: A comparative study // Talanta. 2009. V. 79. P. 1081.
10. Savonina E.Yu., Fedotov P.S., Wennrich R. Continuous-flow fractionation of selenium in contaminated sediment and soil samples using rotating coiled column and microcolumn extraction // Talanta. 2012. V. 88. P. 369.
11. Федотов П.С., Савонина Е.Ю., Спиваков Б.Я., Веннрих Р. Возможности гармонизации методов динамического фракционирования форм элементов в почвах и донных отложениях // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 10. С. 948.
12. Fedotov P.S., Rogova O.B., Dzhenloda R.Kh., Karandashiev V.K. Metal-organic complexes as a major sink for rare earth elements in soils // Environ. Chem. 2019. V. 16. № 5. P. 323.
13. Rogova O.B., Fedotov P.S., Dzhenloda R.K., Karandashiev V.K. Fractionation and fixation of rare earths elements in soils: Effect of spiking with lanthanum, cerium, and neodymium chlorides // J. Rare Earths. 2022. V. 40. № 1. P. 143.
14. Fedotov P.S., Savonina E.Yu., Wennrich R., Ladonin D.V. Studies on trace and major elements association in soils using continuous-flow leaching in rotating coiled columns // Geoderma. 2007. V. 142. P. 58.
15. 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.
16. 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.
17. Ладонин Д.В. Формы соединений тяжёлых металлов в техногенно-загрязнённых почвах. Дис. ... докт. биол. наук. Москва: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2016. 383 с.
18. 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.
19. Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods / Ed. Wilson M.J. Dordrecht: Springer, 1994. 367 p.
20. Шатрова Ю.Н., Дженлода Р.Х., Федюнина Н.Н., Карандашев В.К., Федотов П.С. Сравнительное изучение схем фракционирования форм редкоземельных элементов в почвах в режиме динамического экстрагирования // Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 10. С. 906.
21. Основы аналитической химии / Под ред. Золотова Ю.А. М.: Издательский центр "Академия", 2012. 384 с.