

УДК 631.41

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА АДСОРБЦИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НЕКОТОРЫМИ ТИПАМИ ПОЧВ

© 2019 г. Д. В. Ладонин*

МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ladonin@inbox.ru

Поступила в редакцию 26.12.2018 г.

После доработки 25.02.2019 г.

Принята к публикации 25.03.2019 г.

Адсорбцию скандия, иттрия и лантаноидов дерново-подзолистой и серой лесной почвами, а также черноземом выщелоченным изучали в конкурентных условиях. Скандий по своему поведению существенно отличается от остальных редкоземельных элементов быстрым установлением равновесия в системе почва–раствор и адсорбцией, не описываемой, в отличие от иттрия и лантаноидов, уравнением Ленгмюра. При проведении экспериментов по конкурентной адсорбции индивидуальные химические свойства РЗЭ проявляются наиболее отчетливо. В ряду иттрий–лютеций происходит постепенное снижение максимальной адсорбционной емкости (от 0.025 до 0.010 ммоль/кг в дерново-подзолистой почве и от 0.100 до 0.050 ммоль/кг в черноземе выщелоченном) и более ярко выраженное увеличение констант адсорбции Ленгмюра (от 5000 до 25000 л/моль в дерново-подзолистой почве и от 5000 до 40000 л/моль в черноземе выщелоченном). Это является отражением конкуренции различных элементов за почвенные сорбционные центры и напрямую связано с изменением ионных радиусов элементов (так называемым “лантаноидным сжатием”).

Ключевые слова: лантаноиды, дерново-подзолистая почва, серая лесная почва, чернозем выщелоченный, динамика адсорбции, конкурентная адсорбция

DOI: 10.1134/S0032180X1910006X

ВВЕДЕНИЕ

К редкоземельным элементам (РЗЭ) относят скандий, иттрий и 14 лантаноидов. Эти элементы находятся в побочной подгруппе третьей группы Периодической системы элементов. В силу особых химических свойств, уровней содержания и особенностей накопления в почвах, использования, методов определения в природных объектах РЗЭ обычно рассматривают как обособленную от других тяжелых металлов (ТМ) группу элементов.

Широкое использование РЗЭ в промышленности, и, как следствие, загрязнение ими почв, приняло заметные масштабы только в последние десятилетия, что связано с появлением и развитием новых технологий и материалов, получаемых на их основе. Несмотря на появление аналитических методов, позволяющих надежно определять даже очень низкие содержания РЗЭ в почвах, прежде всего, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) [18], эта группа элементов до сих пор остается мало изученной. Настоящий этап в развитии представлений о химии РЗЭ в почвах посвящен в основном накоплению знаний об уровнях содержания РЗЭ в почвах различных территорий, в том числе

при техногенном воздействии, изучению поведения РЗЭ в системе почва–растение и, в меньшей степени, их форм соединений [2, 9, 10]. Закономерности адсорбции РЗЭ почвами изучены недостаточно полно.

Цель работы – изучить адсорбцию РЗЭ почвами, различающимися по физико-химическим свойствам. Задачи: 1 – определить химические свойства почв; 2 – изучить динамику адсорбции РЗЭ почвами; 3 – изучить адсорбцию РЗЭ почвами в статических условиях и построить изотермы адсорбции; 4 – рассчитать параметры уравнений адсорбции Ленгмюра и на их основе сравнить адсорбцию РЗЭ исследуемыми почвами и установить различия в адсорбции почвами индивидуальных элементов.

ХИМИЯ РЗЭ В ПОЧВАХ

РЗЭ объединяют в одну группу на основе сходного строения их электронных оболочек и, соответственно, химических свойств. Скандий и иттрий имеют на внешних электронных уровнях по одному d и по два s -электрона. У лантаноидов появляется $4f$ -подуровень, заполнение которого происходит постепенно в ряду Ce–Lu. Такое

Таблица 1. Строение электронных оболочек, атомные и ионные радиусы лантаноидов [4, 37]

Элемент	Строение внешних электронных оболочек		Атомный радиус, нм	Ионный радиус Ln^{3+} , нм	
	нейтральный атом	трехзарядный катион		КЧ = 6	КЧ = 8
La	$5d^1 6s^2$	$4f^0$	0.187	0.1032	0.1160
Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$	$4f^1$	0.183	0.1010	0.1143
Pr	$4f^3 6s^2$	$4f^2$	0.182	0.0990	0.1126
Nd	$4f^4 6s^2$	$4f^3$	0.182	0.0983	0.1109
Sm	$4f^6 6s^2$	$4f^5$	0.181	0.0958	0.1079
Eu	$4f^7 6s^2$	$4f^6$	0.202	0.0947	0.1066
Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^7$	0.179	0.0938	0.1053
Tb	$4f^9 6s^2$	$4f^8$	0.177	0.0923	0.1040
Dy	$4f^{10} 6s^2$	$4f^9$	0.177	0.0912	0.1027
Ho	$4f^{11} 6s^2$	$4f^{10}$	0.176	0.0901	0.1015
Er	$4f^{12} 6s^2$	$4f^{11}$	0.175	0.0890	0.1004
Tm	$4f^{13} 6s^2$	$4f^{12}$	0.174	0.0880	0.0994
Yb	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{13}$	0.193	0.0868	0.0985
Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	$4f^{14}$	0.174	0.0861	0.0977

Примечание. КЧ – координационное число.

строение электронных оболочек – причина того, что основной степенью окисления РЗЭ является $3+$ (табл. 1). Хотя для церия, празеодима и тербия известна степень окисления $4+$, а для самария, европия и иттербия – $2+$, в природных условиях только церий и европий проявляют степени окисления, отличные от $3+$ [11].

Химические свойства скандия приближают его к щелочноземельным элементам, атомы которых он может замещать в кристаллических решетках минералов [36]. Иттрий по своим свойствам приближается к группе лантаноидов. В отличие от других ТМ, химические свойства которых от элемента к элементу меняются не всегда очевидно,

Таблица 2. Отрицательные логарифмы констант гидролиза лантаноидов ($-\lg\beta$) при бесконечном разбавлении ($I \rightarrow 0$) и 25°C , электроотрицательность (χ) по Полингу [4, 29]

Элемент	$-\lg\beta$	χ	Элемент	$-\lg\beta$	χ
La	8.81	1.10	Tb	7.64	—*
Ce(III)	8.34	1.12	Dy	7.59	1.22
Pr	8.32	1.13	Ho	7.56	1.23
Nd	8.18	1.14	Er	7.52	1.24
Sm	7.84	1.17	Tm	7.39	1.25
Eu	7.76	—*	Yb	7.24	—*
Gd	7.83	1.22	Lu	7.27	1.27

* Нет данных.

но, безусловно, в строгом соответствии со строением атомов, в ряду лантаноидов прослеживаются интересные закономерности.

Заполнение электронами $4f$ -слоя приводит к плавному уменьшению атомных (за исключением Eu и Yb) и ионных радиусов элементов (лантаноидное сжатие). Это в свою очередь приводит к столь же закономерному увеличению электроотрицательности, ионной поляризации, констант устойчивости комплексных соединений, констант гидролиза и снижению pH начала осаждения гидроксидов лантаноидов (табл. 2) [1, 3, 11].

В условиях отсутствия техногенного загрязнения почвы наследуют содержание РЗЭ от материнских пород. Минералогический состав почвообразующих пород контролирует уровень содержания РЗЭ в почвах [27, 31, 40]. Типичные интервалы содержания РЗЭ в породах различного происхождения приведены в табл. 3. Наиболее обогащенными РЗЭ среди магматических пород являются кислые, а среди осадочных – глинистые.

В процессе почвообразования при разрушении первичных минералов происходит высвобождение ионов РЗЭ в почвенный раствор. Дальнейшая судьба РЗЭ в почвах (миграция, образование и трансформация РЗЭ-содержащих соединений и минералов) связана с их химическими свойствами.

Поскольку в почвенных условиях случаев образования собственных твердых фаз РЗЭ не зафиксировано, можно предположить, что перераспределение РЗЭ между почвенными компо-

Таблица 3. Среднее содержание РЗЭ в породах, мг/кг [28]

Элемент	Земная кора	Магматические породы		Осадочные породы		
		мафические	кислые	глинистые	песчаные	карбонатные
La	16–39	2–70	30–150	30–90	17–40	4–10
Ce	33–67	4–60	80–250	3–90	25–80	7–20
Pr	3.9–9.2	1–15	6–30	6–10	4–9	1–2.5
Nd	16–42	2–30	18–80	18–35	16–48	5–9
Sm	3.5–7.1	0.1–1.7	6–11	5–7	4–10	1–2
Eu	1.1–2.0	0.01–4	1–2	1–2	0.7–2	0.2–0.4
Gd	3.3–6.2	0.1–8	4–10	5–7.5	3–10	1.3–2.7
Tb	0.6–1.2	0.1–1.2	1–2.5	0.9–1.1	1.6–2	0.2–0.4
Dy	3.7–5.2	0.05–7	5–8	4–6	2.6–7.2	0.8–2
Ho	0.8–1.3	0.1–1.5	1.3–2	1–1.8	0.05–2	0.2–0.3
Er	2.1–3.5	0.1–1	0.7–3.4	2.5–4	1.5–6	0.4–1.7
Tm	0.3–0.5	0.1–0.6	0.3–0.7	0.2–0.6	0.3	0.03–0.2
Yb	2.0–3.2	0.1–3.5	3–4.5	2.2–4	1.2–4.4	0.3–1.6
Lu	0.3–0.8	0.1–0.6	0.5–1.2	0.2–0.7	0.8–1.2	0.03–0.2

нентами в ходе почвообразовательных процессов и техногенного загрязнения в основном происходит за счет ионообменных и сорбционных взаимодействий, а также комплексообразования. Изучены закономерности сорбции РЗЭ основными почвенными компонентами, оказывающими влияние на поведение ТМ: (гидр)оксидами железа и марганца, органическим веществом, а также глинистыми минералами [13, 17, 20, 25, 30, 33, 35]. Наибольшая часть опубликованных данных касается лантаноидов. Показано, что их сорбция существенно возрастает при увеличении рН контактирующего с сорбентом раствора [19, 32, 34].

При сорбции лантаноидов глинистыми минералами, (гидр)оксидами железа и марганца из растворов с высокой ионной силой (то есть в условиях проведения экспериментов по специфической сорбции) прочность связи элементов с сорбентом растет по мере увеличения порядкового номера элемента, соответственно изменению ионных радиусов. При сорбции из растворов с низкой ионной силой (то есть в условиях проведения экспериментов по неспецифической сорбции) эта закономерность отсутствует [15, 19, 29]. Исследования адсорбции лантаноидов минеральными почвенными компонентами показали, что тяжелые лантаноиды сорбируются ими сильнее, чем легкие [19, 22, 38, 39]. Изучение образования комплексов лантаноидов с органическим веществом также показало, что тяжелые лантаноиды образуют более прочные комплексные соединения с органическими лигандами [16, 26, 34]. Изменение констант устойчивости комплексов лантаноидов с органическими лигандами сходно с изменением констант устойчивости поверхност-

ных комплексов и также закономерно изменяется в соответствии с изменением порядкового номера (и ионного радиуса) элемента [14, 21]. Эти заключения согласуются с мнением В.М. Гольдшмидта, высказанным еще в 1937 г., что поведение легких редкоземельных элементов близко к поведению кальция, а тяжелых – к поведению алюминия [24].

Таким образом, можно предположить, что в ходе почвообразования, а также при поступлении РЗЭ в почву в результате техногенного загрязнения, следует ожидать различного перераспределения этих элементов между почвенными компонентами, а также в зависимости от порядкового номера (или атомной массы) элемента. Это связано с проявлением индивидуальных химических свойств РЗЭ, прежде всего, с изменениями констант комплексообразования и констант устойчивости ионных пар на поверхности твердых почвенных частиц в сорбционных процессах [3].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В качестве объектов исследования выбраны верхние А горизонты почв трех типов, различающихся по свойствам, определяющим закрепление тяжелых металлов: дерново-подзолистой легкосуглинистой (Albic Retisol (Loamic, Cutanic, Differentic, Ochric) (Московская область), серой лесной среднесуглинистой (Eutric Retisol (Loamic, Aric, Cutanic, Ochric) и чернозема выщелоченного тяжелосуглинистого (Luvic Chernic Phaeozem (Loamic, Aric, Pachic) (Тульская область). Пробы всех почв отбирали с глубины 0–20 см. Для проведения сорбционных экспериментов пробы

Таблица 4. Химические свойства исследованных почв

Почва	$C_{орг}$, %	Сумма обменных Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , смоль(экв)/кг	pH_{H_2O}	Fe по Тамму, %
Дерново-подзолистая среднесуглинистая	1.21	23.37	6.51	0.42
Серая лесная легкосуглинистая	1.32	30.14	6.70	1.28
Чернозем выщелоченный тяжелосуглинистый	5.49	77.52	6.98	1.30

почв высушили, измельчили до размера частиц <0.25 мм и тщательно гомогенизировали.

Химические свойства почв определяли в соответствии с общепринятыми методами химического анализа [12]: органический углерод – по методу Тюрина с фотометрическим окончанием; содержание обменных Na, Mg, K, Ca – атомно-абсорбционным методом после извлечения 1 М раствором ацетата аммония; pH водной суспензии (1 : 5) – потенциометрически; содержание оксалаторастворимого (по Тамму) железа – атомно-абсорбционным методом.

Наши предыдущие исследования показали [7], что при изучении адсорбции ТМ из моноэлементных растворов не учитываются конкурентные взаимоотношения между различными элементами, присутствующими в жидкой фазе в реальных почвенных условиях. Проведение сорбционных экспериментов в условиях конкуренции (из полиэлементных растворов) позволяет взаимодействующим с почвой ионам различных ТМ закрепиться на поверхности твердофазных почвенных компонентов в соответствии с максимальным сродством к ним. В этих условиях различия в химических свойствах индивидуальных ТМ будут проявляться в наибольшей степени.

Для проведения сорбционных экспериментов в качестве исходных использовали растворы, приготовленные на основе многоэлементного стандартного раствора для ИСП-МС, содержащего по 10 мг/л скандия, иттрия и всех 14-ти лантаноидов. Подбор концентраций исходных растворов и отношения почвы к раствору был направлен на получение максимально широкого диапазона. Были приготовлены растворы, имеющие следующие концентрации: 2, 1, 0.5, 0.2, 0.1, 0.05, 0.02 и 0.01 мг/л. Максимальное значение (2 мг/л) определялось концентрацией исходного стандартного раствора. Минимальная концентрация (0.01 мг/л) определялась чувствительностью метода изменения содержания РЗЭ.

Для успешного выполнения экспериментов по адсорбции РЗЭ в статических условиях необходимо определение времени установления равновесия в системе почва–раствор РЗЭ. С этой целью провели эксперимент по изучению динамики адсорбции РЗЭ дерново-подзолистой почвой.

Для изучения динамики адсорбции навески дерново-подзолистой почвы заливали раствором с концентрацией редкоземельных элементов, равной 0.2 мг/л при соотношении почва : раствор 1 : 10. Время взаимодействия почвы с раствором составляло 5 мин, 1, 6, 24 и 48 ч при постоянном перемешивании. После взаимодействия суспензии фильтровали через бумажный фильтр “белая лента”.

Для проведения сорбционных экспериментов в статических условиях навески почвы заливали растворами, содержащими РЗЭ, при соотношении почва : раствор 1 : 10. Время взаимодействия почвы с растворами при постоянном перемешивании составляло 24 ч. После взаимодействия суспензии фильтровали через бумажный фильтр “белая лента”.

В полученных фильтрах измеряли концентрацию РЗЭ методом ИСП-МС на приборе 7500a ICP-MS (Agilent Technologies). По разности между концентрацией РЗЭ в исходных и равновесных растворах определяли содержание элементов, поглощенных почвой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химические свойства исследованных почв. В табл. 4 приведены некоторые химические свойства исследованных почв. Обращает на себя внимание закономерно большее содержание гумуса в черноземе выщелоченном. Сумма обменных оснований увеличивается в зональном ряду исследованных почв. По содержанию железа по Тамму чернозем и серая лесная почва близки. Значения pH водной суспензии всех трех почв лежат в слабокислой и близкой к нейтральной области. Таким образом, из-за различий в химических свойствах следует ожидать разного проявления почвами сорбционной способности по отношению к РЗЭ.

Динамика адсорбции РЗЭ дерново-подзолистой почвой. На рис. 1 представлена зависимость относительной равновесной концентрации РЗЭ от времени (отношение равновесной концентрации РЗЭ в момент времени τC_{τ} к равновесной концентрации РЗЭ через 5 мин взаимодействия C_5). Видно, что все исследованные элементы можно отнести к одной из трех групп. К первой группе относит-

ся скандий, адсорбция которого почвой протекает очень быстро – равновесие в системе почва–раствор устанавливается менее, чем за 5 мин. Скорее всего, адсорбция скандия почвами протекает по механизму ионного обмена, что приближает этот элемент к щелочноземельным металлам и существенно отличает его от остальных РЗЭ. Полученные результаты хорошо соответствуют литературным данным по адсорбции скандия минеральными поверхностями [23, 36].

Иттрий и первые четыре самых легких лантаноида (La, Ce, Pr, Nd) характеризуются длинным периодом установления равновесия в системе почва–раствор на уровне 24 ч. Вероятно, это связано со значительным вкладом в процесс адсорбции этих элементов реакций образования внутрисферных поверхностных комплексов и поверхностных осадков, более медленных, чем классические реакции ионного обмена. Это соответствует литературным данным [19, 22, 38, 39].

Более тяжелые лантаноиды, начиная с самария, по динамике адсорбции дерново-подзолистой почвой занимают промежуточное положение между скандием и легкими РЗЭ. Это может быть связано с меньшими размерами ионов (табл. 1) тяжелых лантаноидов, что облегчает их электростатическое взаимодействие с зарядами почвенного поглощающего комплекса и сокращает время установления равновесия в системе почва–раствор по сравнению с легкими лантаноидами и иттрием, имеющими большие ионные радиусы.

Таким образом, изучение динамики адсорбции РЗЭ позволило обосновать время взаимодействия почвы с растворами РЗЭ в дальнейших сорбционных экспериментах и установить его равным 24 ч.

Изучение адсорбции РЗЭ почвами в статических условиях. По полученным результатам построили изотермы адсорбции (рис. 2, 3) в координатах равновесная концентрация ионов РЗЭ (C , ммоль/л) – количество поглощенных почвой РЗЭ (Q , ммоль/кг).

Адсорбция скандия существенно отличается от адсорбции других РЗЭ (см. далее) и существенно зависит от типа почвы: чернозем поглощает скандий очень активно – изотерма адсорбции элемента данной почвой в отличие от дерново-подзолистой не выходит на плато в используемом диапазоне концентраций. Серая лесная почва занимает промежуточное положение.

Адсорбция иттрия несколько отличается от адсорбции скандия. Изотермы адсорбции этого элемента исследуемыми почвами выходят на плато. Это говорит о том, что в условиях данного сорбционного эксперимента иттрий поглощается почвами в меньшем количестве, чем скандий.

Адсорбция скандия и иттрия черноземом существенно превосходит адсорбцию двумя другими

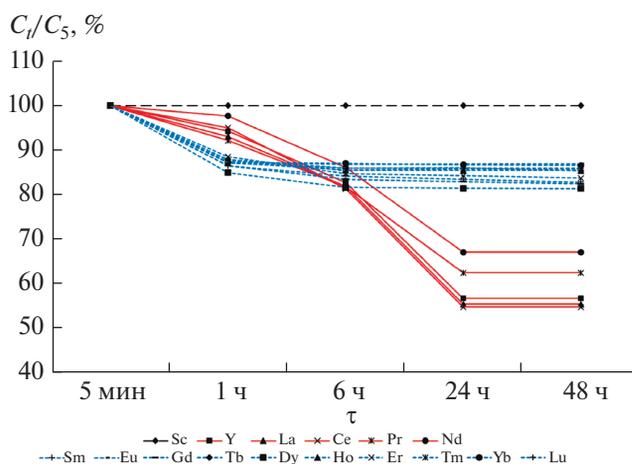


Рис. 1. Изменение относительной равновесной концентрации РЗЭ от времени.

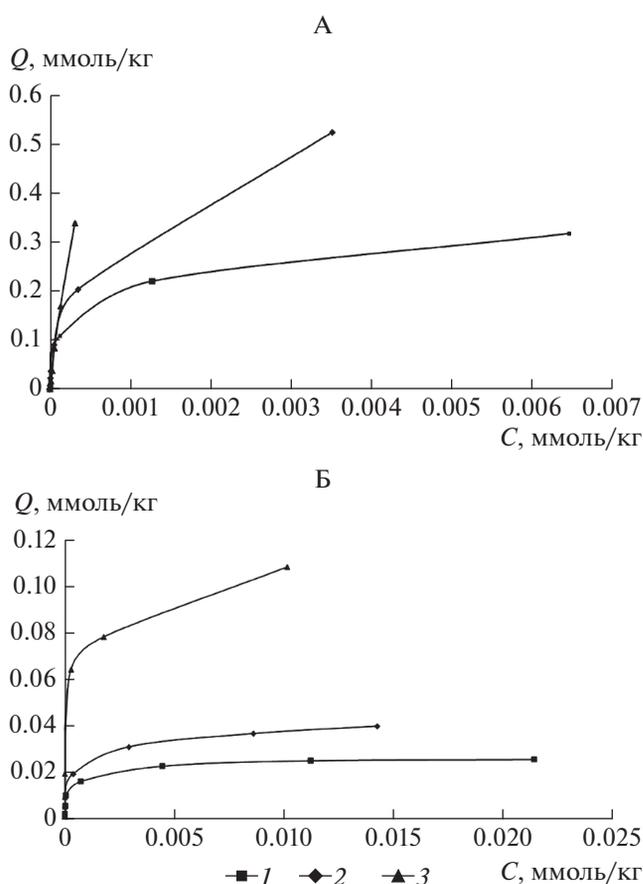


Рис. 2. Изотермы адсорбции скандия (А) и иттрия (Б) почвами: 1 – дерново-подзолистой, 2 – серой лесной, 3 – черноземом выщелоченным.

почвами, ведущими себя по отношению к данным элементам схожим образом (особенно в случае иттрия). Вероятно, это связано с влиянием реакций комплексообразования с почвенным органиче-

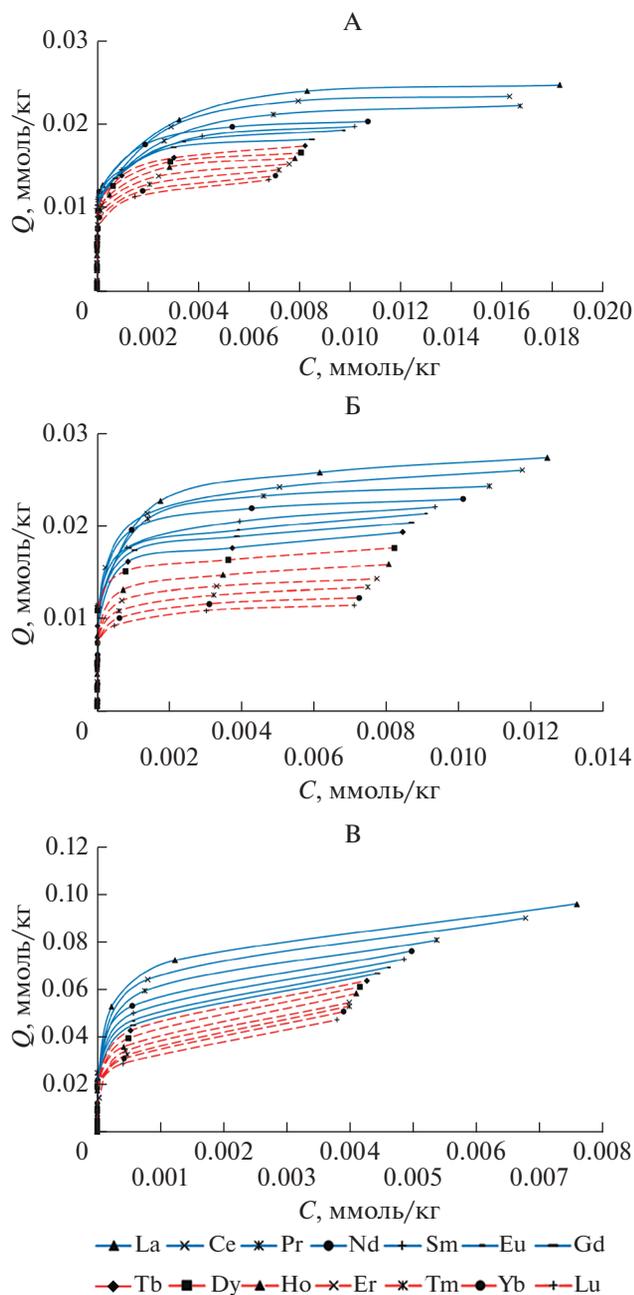


Рис. 3. Изотермы адсорбции лантаноидов дерново-подзолистой (А), серой лесной почвами (Б) и черноземом выщелоченным (В).

ским веществом, содержание которого в черноземе существенно выше, чем в дерново-подзолистой и серой лесной почвах.

На рис. 3 представлены изотермы адсорбции лантаноидов исследованными почвами. Рассматривая изотермы, можно обнаружить закономерности, отражающие влияние на адсорбцию лантаноидов как свойств почв, так и индивидуальных химических свойств элементов. Так же как в

случае с легкими РЗЭ, изотермы адсорбции лантаноидов дерново-подзолистой и серой лесной почвами весьма схожи. В отличие от них чернозем выщелоченный поглощает значительно большие количества лантаноидов. Вероятно, большее содержание гумуса в черноземе по сравнению с двумя другими почвами вносит в адсорбцию лантаноидов гораздо больший вклад, чем содержание оксалаторастворимого железа. Так, при более, чем трехкратном превосходстве в содержании железа по Тамму, серая лесная почва поглощает почти столько же лантаноидов, что и дерново-подзолистая. При этом содержание гумуса в этих почвах близко.

Индивидуальные свойства отдельных лантаноидов проявляются в том, что, вне зависимости от типа почвы, чем больше порядковый номер элемента или его атомная масса, тем ниже лежит его изотерма (рис. 3). Это говорит о том, что в условиях эксперимента по конкурентной адсорбции легкие лантаноиды поглощаются почвами в большем количестве, чем тяжелые.

Для более удобного сравнения закономерностей адсорбции почвами разных химических элементов рассчитаны параметры уравнения адсорбции Ленгмюра для лантаноидов и иттрия. Поглощение скандия черноземом выщелоченным и серой лесной почвой не может быть описано уравнением адсорбции Ленгмюра, так как в выбранном диапазоне концентраций этого элемента адсорбция не выходит на плато. Рассчитанные значения максимальной адсорбционной емкости Q_{\max} и констант Ленгмюра (K), отражающей прочность связи элементов с адсорбентом, приведены в графическом виде на рис. 4.

По сравнению с нашими предыдущими исследованиями по адсорбции почвами и почвенными компонентами традиционных ТМ (меди, цинка, никеля, кадмия и свинца), проведенными в аналогичных условиях [5, 6, 8], поглощение почвами РЗЭ характеризуется существенно большими значениями K и существенно более низкими значениями Q_{\max} . Это свидетельствует о большой «специфичности» адсорбции редкоземельных элементов почвами, то есть о существовании на поверхности почвенных компонентов сравнительно небольшого числа сорбционных центров, обладающих высоким сродством к данным химическим элементам.

Общей закономерностью, проявляющейся в экспериментах по конкурентной адсорбции РЗЭ всеми исследованными почвами, является зависимость параметров уравнения адсорбции Ленгмюра от порядкового номера (соответственно ионного радиуса) элемента. В ряду иттрий—лютеций происходит постепенное уменьшение максимальной адсорбционной емкости Q_{\max} при одновременном увеличении константы Ленгмюра. Похожие закономерности получены ранее при

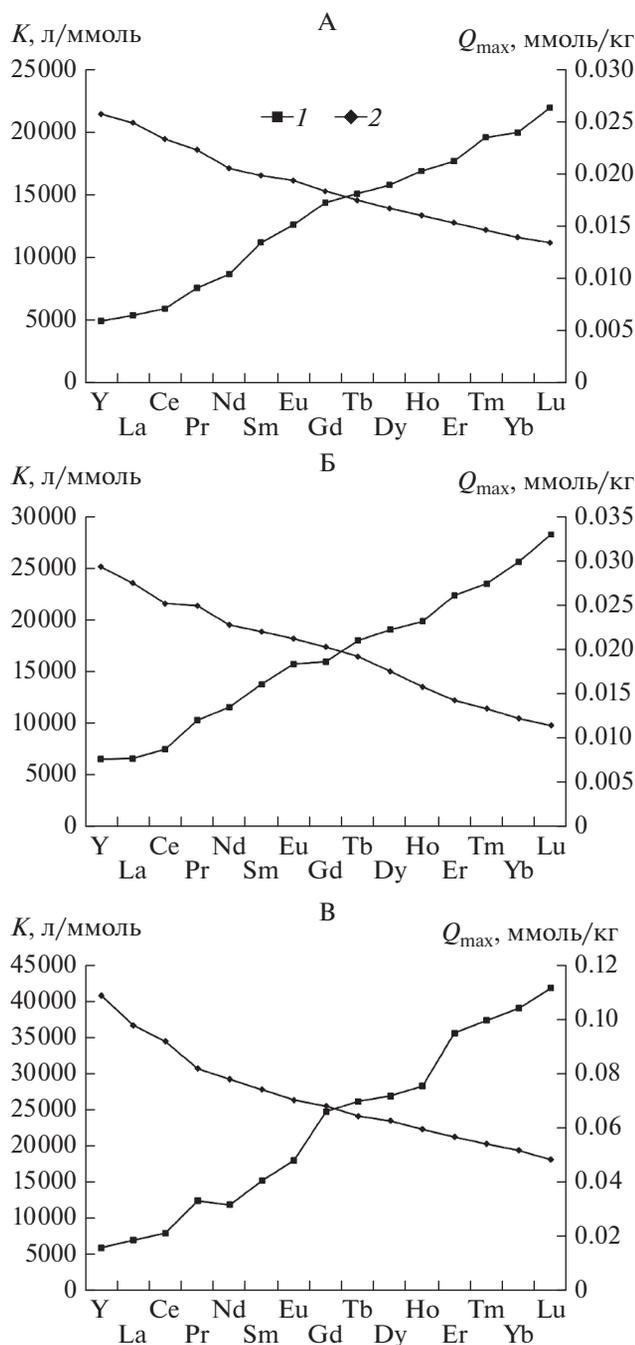


Рис. 4. Константы Ленгмюра (1) и максимальная адсорбционная емкость Q_{\max} (2) при адсорбции РЗЭ почвами: дерново-подзолистой (А), серой лесной (Б) черноземом выщелоченным (В).

изучении конкурентной адсорбции других ТМ [7]. Такое поведение РЗЭ является следствием существования между индивидуальными РЗЭ конкурентных взаимоотношений, выражающихся в преимущественном закреплении ионов металлов на тех сорбционных центрах, к которым данные элементы имеют большее сродство.

На данную закономерность накладываются индивидуальные особенности взаимодействия РЗЭ с каждой из трех исследованных почв, связанные с их свойствами. Так, в ряду Y–Lu максимальная адсорбционная емкость Q_{\max} уменьшается в дерново-подзолистой почве в 2.6 раза, в серой лесной почве – в 2.0 раза и в черноземе выщелоченном – в 2.3 раза. Одновременно с этим константы адсорбции Ленгмюра возрастают в дерново-подзолистой почве в 4.3 раза, в серой лесной почве – в 4.4 раза, а в черноземе выщелоченном – в 7.2 раза. Видно, что различия в типе почв гораздо сильнее влияют на изменение прочности связи металлов с адсорбентом, нежели на величину адсорбционной емкости. Это логично, учитывая относительно низкие исходные концентрации РЗЭ, использованные в экспериментах по их адсорбции почвами.

ВЫВОДЫ

1. По динамике сорбции почвами РЗЭ можно разделить на три группы. В первую группу входит скандий, адсорбция которого почвой происходит очень быстро (равновесие устанавливается менее, чем за 5 мин). Во вторую группу входят тяжелые лантаноиды, начиная с самария. Эти элементы поглощаются почвой быстро, равновесие в системе устанавливается менее, чем за час. В третью группу входит иттрий и первые четыре легких лантаноида (лантан, церий, празеодим, неодим). Для этих элементов мы наблюдаем установление равновесия в системе почва–раствор в течение суток.

2. В условиях экспериментов по конкурентной адсорбции поглощение почвами всех РЗЭ, кроме скандия, описывается уравнением Ленгмюра.

3. Установлена зависимость параметров уравнения Ленгмюра от изменения порядкового номера РЗЭ. В ряду иттрий–лютеций происходит существенное увеличение констант Ленгмюра (до 7.2 раз) и менее выраженное (до 2.4 раз) снижение максимальной сорбционной емкости. Это может быть связано с уменьшением ионного радиуса элементов и проявлением конкуренции между ионами разных РЗЭ за взаимодействие с сорбционными центрами.

4. Чернозем выщелоченный сильно отличается от серой лесной и дерново-подзолистой почв поглощением большего количества РЗЭ и более прочным их закреплением. Это связано с высоким содержанием органического вещества. Различия в содержании оксалаторазтворимого железа сказываются на изменении адсорбции РЗЭ почвами в гораздо меньшей степени.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Балашов Ю.А.* Геохимия редкоземельных элементов. М.: Наука, 1976. 267 с.
2. *Водяницкий Ю.Н., Рогова О.Б.* Биогеохимия лантанидов в почвах // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2016. № 84. С. 101–118.
3. *Дубинин А.В.* Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 360 с.
4. *Войткевич Г.В., Мирошников А.Е., Поваренных А.С., Прохоров В.Г.* Краткий справочник по геохимии. М.: Недра, 1977. 184 с.
5. *Карпунин М.М., Ладонин Д.В.* Влияние компонентов почвы на поглощение тяжелых металлов в условиях техногенного загрязнения // Почвоведение. 2008. № 11. С. 105–115.
6. *Ладонин Д.В.* Особенности специфической сорбции меди и цинка некоторыми почвенными минералами // Почвоведение. 1997. № 12. С. 1478–1486.
7. *Ладонин Д.В.* Конкурентные взаимоотношения ионов при загрязнении почвы тяжелыми металлами // Почвоведение. 2000. № 10. С. 1285–1293.
8. *Ладонин Д.В.* Влияние железистых и глинистых минералов на поглощение меди, цинка, кадмия и свинца в конкреционном горизонте подзолистой почвы // Почвоведение. 2003. № 10. С. 1197–1206.
9. *Ладонин Д.В.* Лантаноиды в почвах зоны воздействия Череповецкого металлургического комбината // Почвоведение. 2017. № 6. С. 680–689.
10. *Переломов Л.В., Асаинова Ж.С., Йошида С., Иванов И.В.* Содержание редкоземельных элементов в почвах Приокско-Тerrasного биосферного заповедника // Почвоведение. 2012. № 10. С. 1115–1126.
11. *Рябчиков Д.И., Рябухин В.А.* Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М.: Наука, 1966. 380 с.
12. Теория и практика химического анализа почв / Под ред. Л.А. Воробьевой. М.: ГЕОС, 2006. 400 с.
13. *Vau M.* Scavenging of Dissolved Yttrium and Rare Earths by Precipitating Iron Oxyhydroxide: Experimental Evidence for Ce Oxidation, Y–Ho Fractionation, and Lanthanide Tetrad Effect // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999. V. 63. P. 67–77.
14. *Bryne R.H., Kim K.-H.* Rare Earth Element Scavenging in Seawater // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1990. V. 54. P. 2635–2656.
15. *Bonnot-Courtois C., Jaffrezic-Renault N.* Etude Des Echanges Entre Terres Rares Et Cations Interfoliaires De Deux Argiles // *Clay Minerals*. 1982. V. 17. P. 409–420.
16. *Cantrell K.J., Byrne R.H.* Rare Element Complexation by Carbonate and Oxalate ions // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1987. V. 51 № 3. P. 597–605.
17. *Chang C., Li F., Liu F., 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. 35. № 4. P. 329–339.
18. *Chao X.D., Chen Y., Gu Z.M., Wang X.R.* Determination of Trace Rare Earth Elements in Plant and Soil Samples by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry // *Int. J. Environ. Analytical Chem.* 2000. V. 76. № 4. P. 295–309.
19. *Coppin F., Berger G., Bauer A., Castet S., Loubet M.* Sorption of Lanthanides on Smectite and Kaolinite // *Chemical Geology*. 2002. V. 182. P. 57–68.
20. *Davranche M., Pourret O., Gruau G., Dia A.* Impact of Humate Complexation on the Adsorption of REE onto Fe Oxyhydroxide // *J. Colloid Interface Sci.* 2004. V. 277. P. 271–279.
21. *Elderfield H.* The Oceanic Chemistry of the Rare-Earth Elements // *Philos. Trans. Roy. Soc. London A*. 1988. V. 325. P. 105–126.
22. *Fendorf S., Fendorf M.* Sorption Mechanisms of Lanthanum on Oxide Minerals // *Clays and Clay Minerals*. 1996. V. 44. № 2. P. 220–227.
23. *Giret S., Hu Y., Masoumifard N., Boulanger J.-F., Juère E., Kleitz F., Larivière D.* Selective Separation and Preconcentration of Scandium with Mesoporous Silica // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. V. 10. № 1. P. 448–457.
24. *Goldschmidt V.M.* The Principles of Distribution of Chemical Elements in Minerals and Rocks // *J. Chem. Soc.* 1937. V. 49. P. 655–673.
25. *Grybos M., Davranche M., Gruau G., Petitjean P.* Is Trace Metal Release in Wetland Soils Controlled by Organic Matter Mobility or Fe–Oxyhydroxides Reduction? // *J. Coll. Interface Sci.* 2007. V. 314. P. 490–501.
26. *Henderson P.* Rare Element Geochemistry / Developments in Geochemistry. V. 2. Amsterdam: Elsevier, 1984. 510 p.
27. *Hu Z., Haneklaus S., Sparovek G., Schnug E.* Rare Earth Elements in Soils // *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 2006. V. 39. № 9–10. P. 1381–1420.
28. *Kabata-Pendias A., Mukherjee A.B.* Trace Elements from Soil to Human. Springer, 2007. 550 p.
29. *Klugness G.D., Byrne R.H.* Comparative hydrolysis behavior of the rare earths and yttrium: the influence of temperature and ionic strength // *Polyhedron*. 2000. V. 19. P. 99–107.
30. *Koeppenkastrup D., de Carlo E.H.* Uptake of Rare Earth Elements from Solution by Metal Oxides // *Environ. Sci. Technol.* 1993. V. 27. P. 1796–1802.
31. *Laveuf C., Cornu S.* A review on the Potentiality of Rare Earth Elements to Trace Pedogenic Processes // *Geoderma*. 2009. V. 154. P. 1012.
32. *Maza-Rodriguez J., Olivera-Pastor P., Bruque S., Jimenez-Lopez A.* Exchange Selectivity of Lanthanide Ions in Montmorillonite // *Clay Minerals*. 1992. V. 27. P. 81–89.
33. *Ohta A., Kawabe I.* REE № III. Adsorption Onto Mn Dioxide (δ -MnO₂) and Fe Oxyhydroxide: Ce(III). Oxidation by δ -MnO₂ // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2001. V. 65. P. 695–703.
34. *Ozaki T., Ambe S., Takahashi Y., Yoshida S., Minai Y.* The Adsorption of Rb, Ba, Pt and Lanthanides on Metallic Oxides Affected by Humate Complex Formation // *Environ. Technol.* 2000. V. 21. P. 1255–1260.

35. *Pourret O., Davranche M.* Rare earth element sorption onto hydrous manganese oxide: A modeling study // *J. Coll. Interface Sci.* 2013. V. 395. P. 18–23.
36. Scandium: Its Occurrence, Chemistry Physics, Metallurgy, Biology and Technology / Ed. C.T. Horovitz. London: Elsevier, 1975. 598 p.
37. *Shannon R.D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr. A.* 1976. V. 32. P. 751–767.
38. *Tang J., Johannesson K.H.* Controls on the geochemistry of rare earth elements along a groundwater flow path in the Carrizo sand aquifer, Texas, USA // *Chemical Geology.* 2006. V. 225. P. 156–171.
39. *Tertre E., Hofmann A., Berger G.* Rare Earth element sorption by basaltic rock: experimental data and modelling results using the “generalized composite approach” // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2008. V. 72. P. 1043–1056.
40. *Yamasaki S.-I., Takeda A., Nanzyo M., Taniyama I., Nakai V.* Background levels of trace and ultra-trace elements in soils of Japan // *Soil Science and Plant Nutrition.* 2001. V. 47. № 4. P. 755–765.

Comparative Evaluation of Adsorption of Rare-Earth Elements in Some Soil Types

D. V. Ladonin[#]

Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

[#]*e-mail: ladonin@inbox.ru*

Competitive adsorption of scandium, yttrium, and lanthanides was studied for soddy-podzolic and gray forest soils and for leached chernozem. Scandium’s chemical behavior differs significantly from the behavior of other rare-earth elements (REEs) in the velocity of establishing equilibrium in the soil–solution system, as well as in that its adsorption, unlike yttrium and lanthanides, is not described by the Langmuir equation. When conducting experiments on competitive adsorption, the individual chemical properties of REEs appear most clearly. In the yttrium–lutetium series, there is a tendency for a gradual decrease in the maximum adsorption capacity (from 0.025 to 0.010 mmol/kg in the soddy-podzolic soil and from 0.100 до 0.050 mmol/kg in the leached chernozem) and a drastic increase in the Langmuir adsorption constants (from 5000 to 25000 L/mol in the soddy-podzolic soil and from 5000 to 40000 L/mol in the leached chernozem. This is the result of element competition for soil sorption sites, which is directly related to the change in ionic radii of the elements (so-called “lanthanide contraction”). Unlike other soils, leached chernozem absorbs a much larger amount of REEs and provides for their stronger fixation.

Keywords: rare earth elements, lanthanides, sod-podzolic soil, gray forest soil, leached chernozem, adsorption dynamics, competitive adsorption