

ВРЕМЕННАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ ПРИ ГОРОДСКОЙ НАГРУЗКЕ НА ТЕРРИТОРИИ ВЛАЖНЫХ СУБТРОПИКОВ РОССИИ

© 2023 Л.В. Захарихина, А.К. Гуц, П.С. Лесникова

Федеральный исследовательский центр «Субтропический научный центр Российской академии наук», Сочи, Россия, 354002; e-mail: zlv63@yandex.ru

Поступила в редакцию 08.04.2023 г.; после доработки 03.07.2023 г.; принята в печать 26.09.2023 г.

На территории влажных субтропиков России в трех генетически близких типах почв изучены особенности фракционирования редкоземельных элементов (РЗЭ). Содержания РЗЭ установлены масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой с полным кислотным разложением проб. Изучены почвы: буроземы, образованные на аргиллитах в долине реки Мзымта; буроземы, преобразованные до состояния аброземов, сформированные на аналогичных породах в г. Сочи; и коричневые почвы на карбонатных породах на территории заповедника Утриш. Буроземы, образованные в естественных условиях на аргиллитах, характеризуются фракционированием РЗЭ с преобладанием их средней подгруппы. В сходных по генезису городских почвах наблюдается повышение содержаний элементов легкой подгруппы. Данные изменения обусловлены их трансформацией в результате городской нагрузки. За последние 100 лет почвы города претерпели существенное подщелачивание, показатель рН в них увеличился на две единицы. Связь фракционирования РЗЭ с кислотностью почв подтверждает кривая распределения РЗЭ для почв заповедника Утриш. Последние отличаются еще большим преобладанием подгруппы легких РЗЭ, за счет повышенной щелочности почв, обусловленной формированием почв на карбонатных породах.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, почвы, антропогенез, фракционирование, Черноморское побережье России.

ВВЕДЕНИЕ

Отмечающийся всплеск интереса исследователей в областях наук о Земле к редкоземельным элементам (РЗЭ) связан, в первую очередь, с нарастающей потребностью в них высокотехнологических направлений промышленности и, соответственно, с поисками новых их источников. Научный интерес к РЗЭ обусловлен также прогрессом в развитии аналитической базы исследований. Повышение чувствительности аналитических методов и определение низко-кларковых элементов позволяют устанавливать содержания РЗЭ во всех природных средах (Артеменков, 2020) и решать многие геологические и экологические задачи, связанные с установлением генезиса пород и почв и выявлением индикационных свойств РЗЭ в условиях антропогенеза.

Для РЗЭ свойственно схожее поведение, связанное с близостью их химических свойств. При этом смена, к примеру, окислительно-восстановительных условий, обуславливает геохимическое фракционирование элементов группы, выражающееся в преобладании их легкой, средней или тяжелой подгрупп (Nesbitt, 1979). Проявляться фракционирование может также в виде тетрад-эффекта, когда форма спектра нормированных содержаний редкоземельных элементов разделяется на четыре группы — тетрады (Джуринский, 1980; Kagi et al., 1993). Кроме того, в спектре распределений РЗЭ, нередко наблюдается положительная или отрицательная аномалии церия или европия (Aubert et al., 2002; Yasnygina, Rasskazov, 2008).

В результате изучения поведения РЗЭ в процессах почвообразования установлено, что для почв характерны положительные аномалии

содержаний Се (Антонова, Ладонин, 2022) и, в отличие от многих пород, низкие отрицательные аномалии Eu (Tripathi, Rajamani, 2007). Установлена зависимость фракционирования РЗЭ в ходе почвообразования от состава материнских пород (Злобин и др., 2019; Vodyanitskii, 2012). При этом большое влияние на характер фракционирования элементов в почвах оказывают региональные условия, которые во многом зависят от состава лантаноидных минералов в материнской породе (Palumbo et al., 2001; Tripathi, Rajamani, 2007). Известно, что некоторые из РЗЭ (особенно Се) являются марганофилами, и, соответственно, важнейшими их носителями в почвах являются оксиды марганца (Palumbo et al., 2001). При этом Fe-Mn почвенные конкреции обеднены Y (Vodyanitskii, 2012). Известно, что более чем 87% от общего содержания РЗЭ находятся в почвах в составе органоминеральных комплексов (Fedotov, 2019).

Известно, что увеличение сорбции элементов почвами возрастает с увеличением pH и органического вещества (Soares et al., 2019), сорбционная способность почв по отношению к РЗЭ связана также с содержанием в них глины (Переломов и др., 2007), карбонатов, алюминия, железа и марганца (Samonova et al., 2020). Однако модельные опыты показывают существенное извлечение РЗЭ пирофосфатом, до 40–45% от общих концентраций в фоновых и антропогенно преобразованных почвах, а доля РЗЭ, связанных с алюминием и железом, составляет не более 12 % (Fedotov et al., 2019). Отмечена низкая растворимость РЗЭ в почвах, обусловленная взаимодействием РЗЭ с фторидами, карбонатами, фосфатами и гидроксидами нейтральных комплексов с низкой растворимостью (Pang et al., 2002). Отмечается разная адсорбция почвами отдельных РЗЭ, связанная с их ионными радиусами и конкуренцией за почвенные сорбционные центры (Ладонин, 2019).

Новые сведения о концентрации РЗЭ в почвах разных природно-климатических зон (Ferreira et al., 2021; Mihajlovic et al., 2019; Palumbo et al., 2001), позволяют сегодня получить информацию об их надежных почвенных кларках для оценки уровней загрязнения РЗЭ в условиях города. Однако для отдельных регионов по-прежнему нет данных о содержаниях и поведении РЗЭ в почвах. Фактически отсутствуют такие сведения для зональных почв Черноморского побережья России. Кроме того, неизвестно каким образом изменяется поведения РЗЭ в городских почвах этой территории при типичной антропогенной городской нагрузке.

В этой связи основной целью настоящих исследований является выявление особенностей поведения редкоземельных элементов в почвах

влажных субтропиков России и установление особенностей трансформации их фракционирования под воздействием техногенного городского фактора.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для оценки особенностей поведения РЗЭ в региональных почвах изучены естественные и преобразованные почвы трех территорий влажных субтропиков России (рис. 1).

Первая — долина р. Мзымта в ее верхнем течении, расположенная примерно в 45 км на северо-восток от центрального района Сочинской городской агломерации. Для района не характерна техногенная нагрузка, большая часть территории расположена внутри границ Кавказского государственного заповедника.

Вторая — Хостинский район г. Сочи, один из наиболее заселенных районов города. Антропогенный фактор обусловлен здесь в основном типичной городской инфраструктурой, транспортными магистралями, ТЭЦ, бытовыми отходами и т.п.

Третья — район, незатронутый антропогенной нагрузкой, расположенный в 250 км на северо-запад от г. Сочи, в границах государственного заповедника Утриш.

Диагностика почв выполнялась в соответствии с Классификацией почв России (2008) и World Reference Base for Soil Resources (2014).

Для изученной территории долины р. Мзымта характерны буроземы типичные (Cambisols (Clayic)) (Захарихина, Литвиненко, 2019), отличительной особенностью которых является слабая дифференциация почвенного профиля

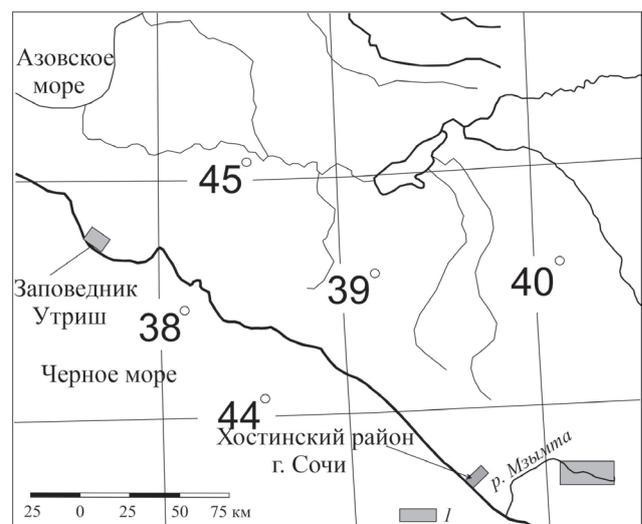


Рис. 1. Карта схема расположения участков наблюдений, I — территории исследований.

Fig. 1. Map of the location of observation sites, I — study areas.

на генетические горизонты и характерные процессы оглинивания средней части профиля с накоплением в нем соединений железа и глинистых минералов. В пределах Хостинского района г. Сочи названные почвы преобразованы до состояния аброземов (Technosols (Clayic)) и аброземов реградированных (Fulvic Technosols (Clayic)). Они различаются степенью техногенной трансформации верхней части почвенного профиля, соответственно разным содержанием гумуса, но характеризуются сходными кислотно-основными свойствами (Захарихина, Буртовой 2020). На территории заповедника Утриш распространены сходные по генезису коричневые почвы (Cambisols (Fradic)) (Черненко и др., 2022).

Почвообразующие породы первых двух участков схожи (Лаврищев и др., 2002). В долине р. Мзымта это преимущественно терригенные (обломочные) породы, представленные юрскими аргиллитами, с прослоями алевролитов и песчаников. В городской зоне активного техногенеза горные породы представлены олигоценными глинами с прослоями алевролитов и песчаников. Почвы заповедника Утриш отличаются составом почвообразующих пород, они сформированы на щелочных карбонатных мергелях и известняках.

Опробование почв выполнялось из верхних органоминеральных горизонтов. На каждой территории было заложено по 6–7 ключевых участков (КУ), внутри которых отбиралось по пять проб методом конверта. Ключевые участки закладывались по наиболее типичным элементам рельефа. На территории долины р. Мзымта в системе водораздел – склон – пойма. На территории города Сочи и в заповеднике Утриш в системе водораздел – склон – береговая линия моря.

Разложение образцов почв проводили путем кислотного вскрытия в открытой системе с использованием четырех кислот (HF, HNO₃, HCl и HClO₄). В последующем полученные растворы анализировали по аттестованной методике НСАМ №499-АЭС/МС «Определение элементного состава горных пород, почв, грунтов и донных отложений атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой и масс-спектральным с индуктивно связанной плазмой методами».

Контроль стадии разложения каждого анализируемого образца проводили с использованием высокообогащенных стабильных изотопов ¹⁴⁵Nd, ¹⁶¹Dy и ¹⁷⁴Yb. Пределы обнаружения метода для почв и горных пород сотые доли мкг/г для микроэлементов.

Используемая аппаратура: масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Elan-6100 («Perkin Elmer», США). Стандартные образцы Basalt, Hawaiian Volcanic Observatory BHVO-2 (US Geological Survey) использовали для проверки правильности анализа образцов почв. Концен-

трации изучаемых химических элементов также определяли в стандартных образцах. Совпадение с аттестованными значениями составило в среднем 1–3 %.

Для анализа поведения РЗЭ в почвах элементы группы разделены на легкие редкоземельные элементы (ЛРЗЭ) (La, Ce, Pr, Nd), средние редкоземельные элементы (СРЗЭ) (Sm, Eu, Gd, Tb, Dy,) и тяжелые редкоземельные элементы (ТРЗЭ) (Ho, Er, Tm, Yb, Lu), а для построения спектров распределения РЗЭ выполнено их нормирование к североамериканскому сланцевому композиту (NASC) (Aubert et al., 2002). Расчет европейской аномалии выполнялся по формуле: $Eu_{an} = Eu_n / (Sm_n \cdot Gd_n)^{1/2}$.

Полученный набор данных состоял из химического состава проб почв. Значимые различия в нормированных концентрациях РЗЭ были проверены с помощью критерия Стьюдента с $p \leq 0.05$. Описательную статистику и анализ данных проводили с помощью пакета программ Microsoft Office 2010 (Microsoft, Inc., США). Были рассчитаны доверительные интервалы и индексы НСР (наименее значимое различие), представленные в таблице.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поведение РЗЭ. Мы рассматриваем три состояния региональных почв, образованных в разных условиях.

1. Почвы, развитые преимущественно на аргиллитах в долине р. Мзымта, в зоне не затронутой техногенной нагрузкой (Cambisols (Clayic)). Они характеризуются слабокислой реакцией среды ($pH_{водная}$ от 5.2 до 6.4). Степень насыщенности почв основаниями (доля суммы обменных оснований Ca, Mg от емкости катионного обмена, выраженная в процентах), варьирует от 46 до 87% (Захарихина, Литвиненко, 2019).

2. Почвы, также распространенные на аргиллитах в условиях Хостинского района города Сочи (Technosols (Clayic)). В сравнении с фоновыми почвами в Technosols показатель $pH_{водн}$ смещен на 2 единицы (до 7–8), степень насыщенности основаниями увеличена в 1.5 раз до 94–99%. В качестве фоновых почв рассматриваются почвы долины р. Мзымта и почвы, изученные на данной территории города около 100 лет назад, в конце 1920-х гг., когда техногенная нагрузка здесь фактически отсутствовала (Захарихина, Буртовой, 2019).

3. Почвы, сформированные на щелочных карбонатных мергелях и известняках, вне техногенной нагрузки на территории заповедника Утриш (Cambisols (Clayic)). Для почв характерна практически полная насыщенность поглощающего комплекса основаниями (96–98%). Реакция

среды преимущественно нейтральная или слабо щелочная (рН 7.0–7.4) (Черненко и др., 2022).

Для всех почв установлены средние содержания РЗЭ (таблица). Естественные Cambisols, распространенные в долине р. Мзымта, характеризуются фракционированием РЗЭ с преобладанием их средней группы (рис. 2а). Кроме преобладания средней группы РЗЭ для почв этой территории характерно также проявление положительной аномалий Eu со средним значением $Eu/Eu^* = 1.2$.

Данное фракционирование хорошо выдержано и характерно для всех природных сред территории долины. Проявляется оно не только в почвах, а также в речных водах, донных отложениях реки и мхах (Литвиненко, Захарихина, 2022). Отличаются преобладанием СРЗЭ даже обитатели прибрежной зоны моря этого района. В мягких тканях мидий, испытывающих вблизи берега влияние поступающих в море речных вод, также отмечается преобладание средней группы РЗЭ (Zakharikhina et al., 2022).

Антропогенно-измененные Technosols, распространенные на аргиллитах в Хостинском районе города Сочи, характеризуются следующими изменениями кривой спектров распределения РЗЭ. В почвах также выражено преобладание средних РЗЭ, но в сравнении с естественными Cambisols в них наблюдается повышение содержания элементов легкой группы РЗЭ. Кроме того, в почвах положительная аномалия европия не наблюдается (рис. 2б).

Безусловно данные изменения в фракционировании РЗЭ в городских почвах связаны с изменением кислотно-основных свойств Technosols.

Как показывает анализ трансформации почв город за последние 100 лет, их изменения связаны в основном со смещением рН (Захарихина, Буртовой, 2019). Средний рН почв на территории города в этом районе в конце 1920 годов составлял 5–6 единиц, сейчас 7–8, степень насыщенности основаниями увеличена в них в 1.5 раза в среднем от 66% до 98%. Здесь также необходимо отметить, что сходные по генезису естественные почвы долины реки Мзымта на сегодня также характеризуются сходной кислотностью почв и насыщенностью основаниями. То есть эти почвы не претерпели изменений за последние 100 лет и сохраняют свои естественные кислотно-основные свойства.

Известно, что рН почвенного раствора является одним из основных факторов, влияющих на мобилизационные процессы РЗЭ в почвах и на их фракционирование (Переломов, 2007; Soares et al., 2019). РЗЭ относят к элементам-гидролизатам, то есть их ионы легко гидролизуются в водных растворах. В ряду лантаноидов рН гидролиза меняется от 8 у La до 6.2 у Lu (Дубинин, 2004). В этой

связи, с большой долей вероятности, можно утверждать, что трансформация городских почв, обусловленная повышением их щелочности, повлияла на большую гидролизацию легких РЗЭ и относительное увеличение их нормированных содержаний в сравнении с СРЗЭ.

Поступление дополнительных содержаний РЗЭ в почвы города обусловлены земляными работами с обустройством строительных площадок и дорог, сложенных мелкофракционированным материалом местных горных пород. Почвы города характеризуются поверхностным горизонтом, существенно обогащенным минеральной составляющей (Захарихина, Буртовой, 2020). Элементы легкой группы, за счет лучшей гидролизации в щелочных условиях, способствующих повышению извлечению их из мелкофракционированного материалом горных пород, накапливаются в относительно повышенных содержаниях в почвах, что подтверждается результатами исследований других авторов (Артеменков, 2020; Дабах, 2017; Дорошкевич, Смирнова, 2016; Радомская и др., 2017).

Подтверждением связи особенностей фракционирования РЗЭ с кислотностью почв является кривая спектров распределения РЗЭ для почв заповедника Утриш. Почвы заповедника, образованные на карбонатных породах и имеющие рН 7–8, характеризуются сходной с городскими антропогенно-измененными Technosols кривой фракционирования РЗЭ. Их отличает еще большее преобладание легких РЗЭ (рис. 2в). Это является еще одним подтверждением существования в условиях городского техногенеза зависимости изменения поведения РЗЭ от смещения рН в сторону щелочной среды. Почвы, исходно сформированные на более щелочных породах, характеризуются контрастным и абсолютным преобладанием ЛРЗЭ.

Различия фракционирования РЗЭ в трех почвенных типах наглядно отражает показатель отношений средних содержаний ЛРЗЭ к СРЗЭ. Для почв долины р. Мзымта ЛРЗЭ/СРЗЭ составляет величину 0.91, для городских почв — 1.05, для почв заповедника Утриш 1.28 (рис. 3). Отношения ЛРЗЭ/СРЗЭ можно рассматривать как диагностический признак, отличающий почвы, образованные на глинистых или на карбонатных породах. В условиях городской нагрузки большее или меньшее смещение показателя относительно фона будет отражать соответственно большую или меньшую антропогенную трансформацию почв.

Математическое моделирование фракционирования РЗЭ в почвах города. Рассмотрим математическую модель, которая отражает и подтверждает наш вывод о трансформации фракционирования РЗЭ в почвах города.

Содержания в почвах редкоземельных элементов, мг/кг
Contents of rare earth elements in soils, mg/kg

Эле-мент	ПО*	НСР** (р ≤0.05)	Долина Мзымты						г. Сочи						Заповедник Утриш						
			КУ 1	КУ 2	КУ 3	КУ 4	КУ 5	КУ 6	КУ 1	КУ 2	КУ 3	КУ 4	КУ 5	КУ 6	КУ 7	КУ 1	КУ 2	КУ 3	КУ 4	КУ 5	КУ 6
La	0.01	2.52	13.37 ± 0.13	15.55 ± 0.16	13.68 ± 0.41	21.15 ± 0.64	22.08 ± 0.44	19.59 ± 0.79	31.10 ± 0.42	22.70 ± 0.59	30.17 ± 0.69	24.88 ± 0.51	26.12 ± 0.64	28.30 ± 0.49	25.50 ± 0.51	18.04 ± 0.61	18.66 ± 0.51	20.84 ± 0.62	18.97 ± 0.59	19.90 ± 0.44	19.90 ± 0.71
Ce	0.01	6.12	33.35 ± 0.33	39.35 ± 1.97	32.68 ± 0.66	47.36 ± 1.89	49.36 ± 1.49	44.02 ± 0.87	68.70 ± 2.06	52.03 ± 1.56	72.70 ± 2.18	60.70 ± 1.82	70.70 ± 2.12	63.37 ± 1.90	56.70 ± 1.70	39.35 ± 1.18	39.35 ± 1.18	46.02 ± 1.38	40.69 ± 1.22	46.02 ± 1.38	45.36 ± 1.36
Pr	0.007	0.57	3.48 ± 0.07	4.27 ± 0.17	3.40 ± 0.07	5.14 ± 0.10	5.37 ± 0.16	4.27 ± 0.09	7.03 ± 0.28	5.29 ± 0.21	6.95 ± 0.28	6.24 ± 0.31	6.24 ± 0.25	6.48 ± 0.32	5.69 ± 0.23	4.03 ± 0.20	4.03 ± 0.20	4.58 ± 0.14	4.03 ± 0.08	4.50 ± 0.18	4.35 ± 0.09
Nd	0.008	2.74	15.62 ± 0.47	19.45 ± 0.58	15.34 ± 0.77	21.37 ± 0.85	22.19 ± 0.44	19.73 ± 0.59	31.24 ± 1.25	23.02 ± 0.46	31.24 ± 0.94	27.95 ± 0.56	26.58 ± 0.80	28.77 ± 1.15	23.56 ± 0.94	15.34 ± 0.77	15.62 ± 0.78	17.26 ± 0.52	15.62 ± 0.78	17.54 ± 0.88	16.71 ± 0.33
Sm	0.01	0.50	3.97 ± 0.20	4.81 ± 0.10	3.86 ± 0.15	4.75 ± 0.19	4.98 ± 0.25	4.58 ± 0.23	6.26 ± 0.25	4.64 ± 0.09	6.20 ± 0.31	5.48 ± 0.27	4.98 ± 0.10	5.65 ± 0.17	4.53 ± 0.18	3.02 ± 0.12	3.07 ± 0.09	3.41 ± 0.07	3.07 ± 0.06	3.47 ± 0.17	3.30 ± 0.13
Eu	0.007	0.12	0.85 ± 0.02	1.05 ± 0.02	0.90 ± 0.03	1.07 ± 0.02	1.10 ± 0.03	1.00 ± 0.05	1.27 ± 0.04	1.00 ± 0.03	1.26 ± 0.03	1.14 ± 0.06	0.96 ± 0.02	1.18 ± 0.02	1.00 ± 0.02	0.59 ± 0.03	0.57 ± 0.02	0.65 ± 0.03	0.58 ± 0.02	0.67 ± 0.03	0.65 ± 0.02
Gd	0.008	0.51	3.07 ± 0.06	3.64 ± 0.11	3.02 ± 0.15	3.74 ± 0.07	3.90 ± 0.08	3.54 ± 0.11	5.36 ± 0.16	4.21 ± 0.17	5.30 ± 0.16	4.99 ± 0.25	4.16 ± 0.12	5.04 ± 0.15	4.00 ± 0.08	2.39 ± 0.10	2.29 ± 0.07	2.50 ± 0.07	2.29 ± 0.05	2.55 ± 0.10	2.55 ± 0.13
Tb	0.005	0.07	0.43 ± 0.01	0.48 ± 0.02	0.43 ± 0.02	0.52 ± 0.03	0.55 ± 0.03	0.53 ± 0.02	0.76 ± 0.03	0.60 ± 0.02	0.77 ± 0.04	0.71 ± 0.01	0.56 ± 0.03	0.74 ± 0.01	0.55 ± 0.03	0.34 ± 0.01	0.31 ± 0.01	0.36 ± 0.01	0.35 ± 0.01	0.37 ± 0.01	0.37 ± 0.01
Dy	0.012	0.46	2.20 ± 0.11	2.32 ± 0.05	2.32 ± 0.05	2.73 ± 0.14	2.90 ± 0.09	2.78 ± 0.08	4.58 ± 0.18	3.54 ± 0.07	4.58 ± 0.09	4.12 ± 0.21	3.54 ± 0.11	4.47 ± 0.18	3.19 ± 0.13	2.03 ± 0.08	1.97 ± 0.06	2.15 ± 0.11	2.03 ± 0.04	2.32 ± 0.05	2.20 ± 0.11
Ho	0.005	0.07	0.37 ± 0.02	0.38 ± 0.02	0.41 ± 0.02	0.50 ± 0.01	0.53 ± 0.01	0.48 ± 0.02	0.81 ± 0.04	0.63 ± 0.03	0.73 ± 0.04	0.73 ± 0.04	0.60 ± 0.02	0.77 ± 0.04	0.54 ± 0.03	0.41 ± 0.01	0.38 ± 0.01	0.42 ± 0.02	0.41 ± 0.01	0.45 ± 0.01	0.44 ± 0.01
Er	0.005	0.23	1.05 ± 0.03	1.02 ± 0.03	1.09 ± 0.03	1.43 ± 0.06	1.50 ± 0.04	1.33 ± 0.07	2.38 ± 0.07	1.90 ± 0.06	2.18 ± 0.11	2.07 ± 0.08	1.87 ± 0.06	2.38 ± 0.12	1.56 ± 0.05	1.19 ± 0.06	1.12 ± 0.02	1.22 ± 0.05	1.19 ± 0.02	1.33 ± 0.07	1.26 ± 0.05
Tm	0.005	0.03	0.15 ± 0.00	0.15 ± 0.01	0.17 ± 0.01	0.20 ± 0.01	0.21 ± 0.01	0.22 ± 0.01	0.32 ± 0.01	0.26 ± 0.01	0.30 ± 0.01	0.28 ± 0.01	0.28 ± 0.01	0.33 ± 0.01	0.21 ± 0.01	0.18 ± 0.01	0.16 ± 0.00	0.18 ± 0.00	0.17 ± 0.01	0.19 ± 0.01	0.19 ± 0.01
Yb	0.005	0.25	0.95 ± 0.03	0.86 ± 0.04	0.98 ± 0.03	1.32 ± 0.04	1.44 ± 0.06	1.16 ± 0.02	2.39 ± 0.12	2.05 ± 0.06	2.11 ± 0.06	1.99 ± 0.04	2.02 ± 0.10	2.42 ± 0.05	1.47 ± 0.03	1.22 ± 0.06	1.16 ± 0.04	1.29 ± 0.06	1.22 ± 0.04	1.29 ± 0.04	1.29 ± 0.04
Lu	0.004	0.03	0.13 ± 0.01	0.12 ± 0.01	0.13 ± 0.01	0.19 ± 0.01	0.20 ± 0.01	0.17 ± 0.01	0.33 ± 0.02	0.26 ± 0.01	0.29 ± 0.01	0.28 ± 0.01	0.29 ± 0.01	0.33 ± 0.01	0.22 ± 0.01	0.17 ± 0.01	0.16 ± 0.01	0.19 ± 0.01	0.19 ± 0.01	0.19 ± 0.01	0.19 ± 0.01
Y	0.03	1.83	10.15 ± 0.51	9.80 ± 0.20	10.50 ± 0.32	14.35 ± 0.29	14.35 ± 0.72	12.95 ± 0.65	20.65 ± 0.83	16.80 ± 0.84	20.65 ± 0.62	19.25 ± 0.77	15.05 ± 0.75	21.70 ± 0.43	15.05 ± 0.75	11.90 ± 0.24	11.20 ± 0.56	12.60 ± 0.50	12.25 ± 0.37	13.30 ± 0.27	12.95 ± 0.26

Примечание: *ПО – предел обнаружение; **НСР – наименьшая существенная разность, пояснение обозначения КУ (ключевые участки) приведено на стр. 6 в разделе «Объекты и методы».

Note: *LL – detection limit, **LSR – least significant difference, explanation of the designation of KU (key areas) is given on page 6 in the Objects and Methods section.

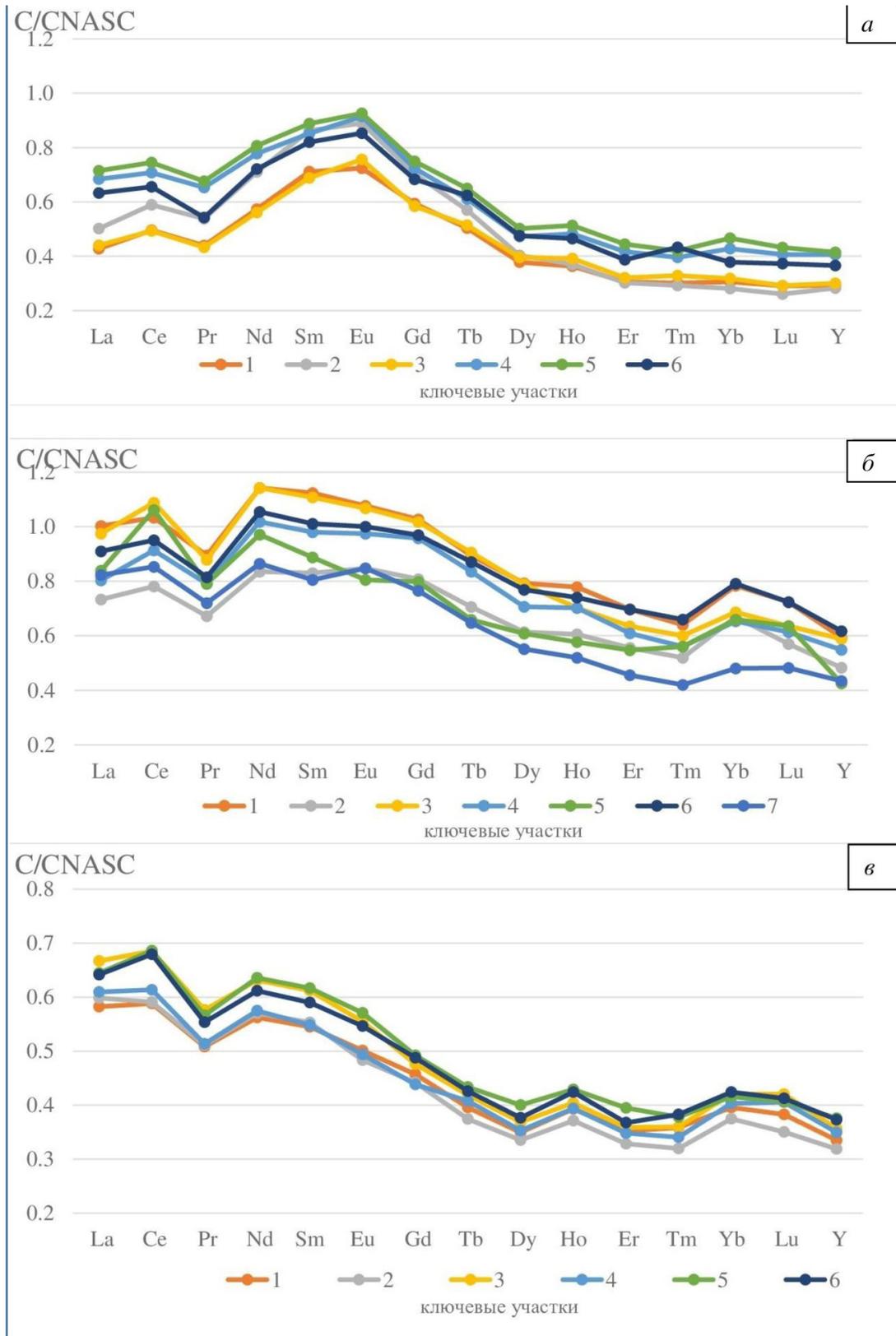


Рис. 2. Спектры концентраций РЗЭ в почвах Хостинского района г. Сочи (а), долины р. Мзымта (б) и заповедника Утриш (в), нормализованные по отношению к североамериканскому сланцевому композиту (NASC). Пояснение обозначения «ключевые участки» на графике приведено в разделе «Объекты и методы».

Fig. 2. Spectra of REE concentrations in soils of the Khostinsky district of the city of Sochi (a), of the valley of the Mzymta River valley (б) and the Utrish Reserve (в), normalized with respect to the North American shale composite (NASC). Explanation of the «key sites» on the graph is given in the section «Objects and methods».

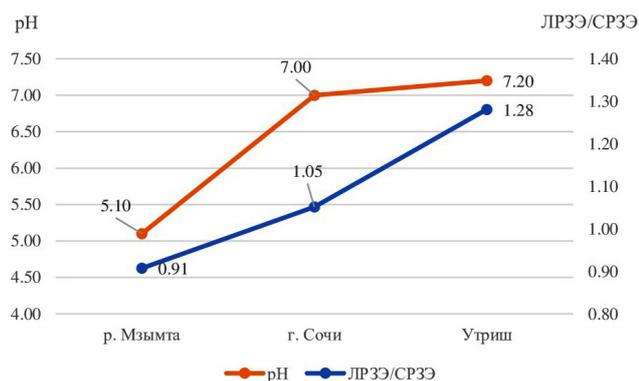


Рис. 3. Связь кислотности почв с показателем ЛРЗЭ/СРЗЭ.

Fig. 3. Correlation between soil acidity and the LREE/SRSE index.

Анализируем начальные ситуации для трех изучаемых территорий: Хоста, Утриш, Мзымта. Полагаем, что их почвы в 1920 г. находились соответственно в состояниях S_X^0, S_Y^0, S_M^0 , где нижний индекс X соответствует Хостинскому району города Сочи, Y — заповеднику Утриш, M — долине реки Мзымта. В 2022 г. изучаемые почвы уже пребывали в новых состояниях S_X^1, S_Y^1, S_M^1 , которые представлены на рис. 2.

Там, где не было влияния человека, кислотность и соответственно фракционирование РЗЭ не изменились.

Рассматриваем процессы Маркова $S_X^0 \rightarrow S_X^1, S_Y^0 \rightarrow S_Y^1, S_M^0 \rightarrow S_M^1$ с интенсивностями соответственно $\mu_X^0, \mu_Y^0, \mu_M^0$, где индексы X, Y, M, по-прежнему, помечают изучаемые местности: Хостинский район, заповедник Утриш и долину реки Мзымта. Для всех трех процессов записываем уравнения Колмогорова-Чепмена (Венцель, 1976):

$$\begin{aligned} p'_{0X} &= -\mu_X^0 p_{0X}(t), p'_{1X} = \mu_X^0 p_{0X}(t), \\ p'_{0Y} &= -\mu_Y^0 p_{0Y}(t), p'_{1Y} = \mu_Y^0 p_{0Y}(t), \\ p'_{0M} &= -\mu_M^0 p_{0M}(t), p'_{1M} = \mu_M^0 p_{0M}(t), \end{aligned}$$

при условии:

$$\begin{aligned} p_{0X}(t) + p_{1X}(t) &= 1, p_{0Y}(t) + p_{1Y}(t) = 1, \\ p_{0M}(t) + p_{1M}(t) &= 1, \end{aligned}$$

где $p_{0X}(t), p_{0Y}(t), p_{0M}(t)$ — вероятности состояний S_X^0, S_Y^0, S_M^0 , а $p_{1X}(t), p_{1Y}(t), p_{1M}(t)$ — вероятности состояний S_X^1, S_Y^1, S_M^1 .

Уравнения Колмогорова-Чепмена решаем с начальными данными:

$$\begin{aligned} p_{0X}(0) &= p_{0Y}(0) = p_{0M}(0) = 1, \\ p_{1X}(0) &= p_{1Y}(0) = p_{1M}(0) = 0. \end{aligned}$$

Получаем решения:

$$p_{0X}(t) = \exp(-\mu_X^0 t),$$

$$\begin{aligned} p_{0Y}(t) &= \exp(-\mu_Y^0 t), \\ p_{0M}(t) &= \exp(-\mu_M^0 t), \\ p_{1X}(t) &= 1 - \exp(-\mu_X^0 t), \\ p_{1Y}(t) &= 1 - \exp(-\mu_Y^0 t), \\ p_{1M}(t) &= 1 - \exp(-\mu_M^0 t). \end{aligned}$$

Мы видим, что вероятности состояний S_X^0, S_Y^0, S_M^0 уменьшаются, а вероятности состояний S_X^1, S_Y^1, S_M^1 увеличиваются, что, в принципе, говорит о трансформации состояний 1920 года к состояниям 2022 года.

Примем, что:

$$\mu_X^0 = k_X \cdot a_X \cdot (\text{ЛРЗЭ/СРЗЭ})_{1X}, \quad (1)$$

$$\mu_Y^0 = k_Y \cdot a_Y \cdot (\text{ЛРЗЭ/СРЗЭ})_{1Y}, \quad (2)$$

$$\mu_M^0 = k_M \cdot a_M \cdot (\text{ЛРЗЭ/СРЗЭ})_{1M}, \quad (3)$$

где — значения этих показателей в 2022 году в соответствующих местностях X (Хостинский район), Y (заповедник Утриш), M (долина реки Мзымта), — коэффициенты, делающие интенсивности безразмерными величинами с численными значениями, которые определяются спецификой решаемой конкретной задачи (см. ниже), — числовые факторы, характеризующие антропогенное воздействие на почву в местностях X (Хостинский район), Y (заповедник Утриш), M (долина реки Мзымта) соответственно.

Для Хостинского района, где произошли изменения показателя ЛРЗЭ/СРЗЭ под влиянием людей, принимаем $a_X = 1$, а для почв долины Мзымты и для заповедника Утриш факторы a_Y и a_M берем близким к нулю. Это означает, что вероятности $p_{0Y}(t), p_{0M}(t) \approx 1, p_{1Y}(t), p_{1M}(t) \approx 0$ для достаточно большого промежутка времени, например для времени, текущего от 1920 года до 2022, т.е. почвы в долине Мзымты и в заповеднике Утриш «замерли» в «исторически неизменных состояниях» S_M^0, S_Y^0 . Фактически это можно интерпретировать как природную тождественность состояний S_M^0 и S_M^1 , а также состояний S_Y^0 и S_Y^1 . Подставляя в формулы (1), (2), (3) соответствующие значения для показателя ЛРЗЭ/СРЗЭ, находим, что:

$$\begin{aligned} \mu_X^0 &= k_X \cdot 1.05 \gg \\ \mu_Y^0 &= k_Y \cdot a_Y \cdot 1.28 \approx 0 \text{ и} \\ \mu_M^0 &= k_M \cdot a_M \cdot 0.91 \approx 0. \end{aligned} \quad (4)$$

В таком случае среднее время трансформации к состоянию почвы в 2022 году, оцениваемое как $T_X = 1/\mu_X^0, T_Y = 1/\mu_Y^0, T_M = 1/\mu_M^0$, для территории Хосты, должно совпадать со 100 годами, а для долины реки Мзымта и для заповедника Утриш оно при должном выборе

$a_Y \approx 0$, $a_M \approx 0$ практически бесконечно. Иначе говоря, должны иметь: $T_X = 1/\mu_X^0 = 100$, $T_Y = 1/\mu_Y^0 = \infty$ и $T_M = 1/\mu_M^0 = \infty$. Это выполнимо, как видим из (4), при $k_X = 1.05 \cdot 100$ и $k_Y a_Y \approx 0$, $k_M a_M \approx 0$.

В силу того, что рассматриваемый отрезок физического времени в 100 лет для всех трех местностей один и тот же, то величина T_A ($A = X, Y, M$) отражает время изменения в случае антропогенного воздействия (Хостинский район) и факторы почвообразования территории долины Мзымты и заповедника Утриша.

Очевидно, что ключевыми в предложенной модели являются формулы (1), (2), (3). С их помощью находятся как вероятности состояний почвы, так и делаются выводы о времени их трансформации. То есть при наличии данных о величине ЛРЗЭ/СРЗЭ можно вычислить средний срок трансформации городских почв от их естественного состояния и наоборот предсказать время дальнейших преобразований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные данные позволяют утверждать, что основным фактором, определяющим трансформацию фракционирования редкоземельных элементов в почвах при городской нагрузке, является кислотность почв и насыщенность их основаниями. Подщелачивание почв за счет городского техногенеза обуславливает увеличение в почвах содержания легких РЗЭ. Примерно за 100 лет городская нагрузка обусловила смещение рН в почвах на две единицы и увеличение насыщенности почв основаниями в 1.5 раз. При такой трансформации химических свойств почв величина ЛРЗЭ/СРЗЭ изменилась от 0.91 до 1.05.

Публикация подготовлена в рамках реализации государственного задания ФИЦ СЦ РАН FGRW-2021-0015, № государственной регистрации 122032300363-3.

Список литературы [References]

Антонова С.А., Ладонин Д.В. Содержание редкоземельных элементов в почвах Центрально-лесного государственного природного биосферного заповедника // Почвоведение. 2022. № 2. С. 219–227 [Antonova S.A., Ladonin D.V. Rare earth elements in soils of the central forest state nature biosphere reserve // Eurasian Soil Science. 2022. V. 55. № 2. P. 191–199. <https://doi.org/10.1134/S106422932202003X>].

Артемюков А.А. Содержание редкоземельных элементов в почвах техногеохимических аномалий // Экологическая химия. 2020. 29(2). С. 101–112 [Artemukov, A.A. The content of rare earth elements in soils of technogeochimical anomalies // Ecological Chemistry. 2020. 29(2). P. 101–112 (in Russian)].

Венцель Е.С. Исследование операций. М.: Высшая школа, 2001. 208 с. [Vencel' E.S. Issledovanie operacij. Moscow: Vysshaya shkola, 2001. 208 p. (in Russian)].

Водяницкий Ю.Н. Геохимическое фракционирование лантанидов в почвах и горных породах (обзор литературы) // Почвоведение. 2012. № 1. С. 69–81 [Vodyanitskii Yu N. Geochemical fractionation of lanthanides in soils and rocks: A review of publications // Eurasian Soil Science. 2012. V. 45. № 1. P. 56–67. <https://doi.org/10.1134/S1064229312010164>].

Дабах Е.В. Материалы XV Всероссийской науч.-практ. конференции с международным участием. «Биодиагностика состояния природных и природно-технических систем». Киров, 2017. С. 137–140 [Dabah, E.V. Materialy XV Vserossijskoj nauch.-prakt. konferencii s mezhdunarodnym uchastiem. «Biodiagnostika sostoyaniya prirodnyh i prirodno-tekhnicheskikh sistem». Kirov, 2017. P. 137–140 (in Russian)].

Джурицкий Б.Ф. Периодичность свойств лантанидов // Журнал неорганической химии. 1980. Т. 25. № 1. С. 41–46 [Dzhurinsky B.F. Periodicity of the properties of lanthanides // Journal of Inorganic Chemistry. 1980. V. 25. № 1. P. 41–46 (in Russian)].

Дорошкевич С.Г., Смирнова О.К. Труды VI Всероссийского симпозиума с международным участием и XIII Всероссийских чтений памяти академика А.Е. Ферсмана «Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Рациональное природопользование. Современное минералообразование». Чита: Изд-во БНЦ СО РАН, 2016. С. 107–113 [Doroshkevich S.G., Smirnova O.K. Trudy VI Vserossijskogo simpoziuma s mezhdunarodnym uchastiem i XIII Vserossijskikh chtenij pamyati akademika A.E. Fersmana «Mineralogiya i geohimiya landshafta gornorudnyh territorij. Racional'noe prirodoopol'zovanie. Sovremennoe mineraloobrazovanie». Chita: Izd-vo BNC SO RAN, 2016. P. 107–113 (in Russian)].

Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане // Литология и полезные ископаемые. 2004. № 4. С. 339–349 [Dubinin A.V. Geochemistry of rare earth elements in the ocean // Lithology and Mineral Resources. 2004. V. 39. № 4. P. 289–307. <https://doi.org/10.1023/B:LIMI.0000033816.14825.a2>].

Захарихина Л.В., Литвиненко Ю.С. Радиоэкологические особенности почвенно-растительного покрова долины реки Мзымта Сочинского Черноморского побережья // АгроЭкоИнфо. 2019. (4). [Zakharikhina L.V., Litvinenko Yu.S. Radioecological features of the soil and vegetation cover of the Mzymta river valley of the Sochi Black Sea coast // AgroEcoInfo. 2019. (4) (in Russian)].

Захарихина Л.В., Буртовой А.В. Антропогенная эволюция желтоземов санаторной зоны г. Сочи // Почвоведение. 2020. № 6. С. 751–761. <https://doi.org/10.31857/S0032180X20060143> [Zakharikhina L.V., Burtovoy A.V. Anthropogenic evolution of zheltomezms in the Sochi sanatorium area // Eurasian Soil Science. 2020. V. 53. № 6. P. 820–828. <https://doi.org/10.1134/S1064229320060149>].

Злобина А.Н., Рихванов Л.П., Барановская Н.В., Фархутдинов И.М., Ванг Н. Распределение радиоактивных и редкоземельных элементов в почвах

- китайской провинции Гуандун // Почвоведение. 2019. № 6. С. 700–710. <https://doi.org/10.1134/S0032180X19060133> [Zlobina A.N., Rikhvanov L.P., Baranovskaya N.V., Farhutdinov I.M., Wang N. Distribution of radioactive and rare-earth elements in soils of the guangdong province, China // Eurasian Soil Science. 2019. V. 52. № 6. P. 644–653. <https://doi.org/10.1134/S1064229319060139>].
- Классификация почв России. М.: Почвенный институт им. В.В. Докучаева. 2008. С. 57–61 [Klassifikatsiya pochv Rossii. Moscow: Pochvennyi institut im. V.V. Dokuchaeva, 2008. P. 57–61 (in Russian)].
- Ладонин Д.В. Сравнительная оценка адсорбции редкоземельных элементов некоторыми типами почв // Почвоведение. 2019. № 10. С. 1163–1171. <https://doi.org/10.1134/S0032180X1910006X> [Ladonin D.V. Comparative evaluation of adsorption of rare-earth elements in some soil types // Eurasian Soil Science. 2019. V. 52. № 10. P. 1175–1182. <https://doi.org/10.1134/S1064229319100065>].
- Лаврищев В.А., Пруцкий Н.И., Семенов В.М. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:200 000. Серия Кавказская. Лист К-37-V. Изд. 2-е. СПб. 2002 [Lavrishchev V.A., Pruckij N.I., Semenov V.M. et al. Gosudarstvennaya geologicheskaya karta Rossijskoj federacii masshtaba 1:200 000. Seriya Kavkazskaya. List K-37-V. Izd. 2-e. SPb. 2002 (in Russian)].
- Переломов Л.В. Взаимодействие редкоземельных элементов с биотическими и абиотическими компонентами почв // Агрохимия. 2007. № 11. С. 85–96 [Perelomov L.V. Interaction of rare earth elements with biotic and abiotic soil components // Agrochemistry. 2007. № 11. P. 85–96 (in Russian)].
- Радомская В.И., Радомский С.М., Павлова Л.М., Кулик Е.Н. Особенности миграции редкоземельных элементов в природных и техногенных экологических системах на примере Албынского золоторудного месторождения Приамурья // Геоэкология. Инженерная геология Гидрогеология. Геокриология. 2017. № 1. С. 15–27 [Radomskaya V.I., Radomsky S.M., Pavlova L.M., Kulik E.N. Specific features of rare-earth element migration in natural and technogenic ecological systems. the case of Albynskoe gold deposit, the Amur region // Geoekologiya. Engineering Geology Hydrogeology. Geocryology. 2017. № 1. P. 15–27 (in Russian)].
- Черненко С.П., Рогожина Е.В., Керимзаде В.В. Активность каталазы и уреазы, как индикатор пирогенной нарушенности почв (заповедник Утриш, полуостров Абрау) // Субтропическое и декоративное садоводство. 2022. № 82. С. 221–237 <https://doi.org/10.31360/2225-3068-2022-82-221-237> [Chernenko S.P., Rogozhina E.V., Kerimzade V.V. Catalase and urease activity as an indicator of pyrogenic soil disturbance (Utrish Reserve, Abrau Peninsula) // Subtropical and ornamental gardening. 2022. V. 82. P. 221–237 (in Russian)].
- Aubert D., Stille P., Probst A. et al. Characterization and migration of atmospheric REE in soils and surface waters // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2002. V. 66. Iss. 19. P. 3339–3350. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00913-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00913-4)
- Fedotov P.S., Rogova O.B., Dzhenloda R.Kh. et al. Metal–organic complexes as a major sink for rare earth elements in soils // Environmental Chemistry. 2019. V. 16. Iss. 5. P. 323–332. <https://doi.org/10.1071/EN18275>
- Ferreira M., Ferreira F., Paulo M. et al. Geochemical signatures and natural background values of rare earth elements in soils of Brazilian Amazon // Environmental Pollution. 2021. V. 277. P. 116743. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116743>
- Kagi H., Dohmoto Y., Takano S., Masuda A. Tetrad effect in lanthanides partitioning between calcium sulfate crystal and its saturated solution // Chemical Geology. 1993. V. 107. № 3. P. 71–82.
- Litvinenko Y., Zakharikhina L. Geochemistry and radioecology of waters and bottom sediments of the Mzymta river, the Black sea coast // Geochemistry International. 2022. V. 60. № 4. P. 379–394. <https://doi.org/10.1134/S0016702922030041>
- Mihajlovic J., Bauriegel A., Stärk H. et al. Rare earth elements in soil profiles of various ecosystems across Germany // Applied Geochemistry. 2019. V. 102. P. 197–217. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.02.002>.
- Nesbitt H.W. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiarite // Nature. 1979. V. 279. P. 206–216. <https://doi.org/10.1038/279206a0>
- Palumbo B., Bellanca A., Neri R., Roe M.J. Trace metal partitioning in Fe-Mn nodules from Sicilian soils, Italy // Chemical Geology. 2001. V. 173. № 4. P. 257–269. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00284-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00284-9)
- Pang X., Li D., Peng A. Application of rare-earth elements in the agriculture of China and its environmental behavior in soil // Environmental Science and Pollution Research. 2002. V. 9. P. 143–148. <https://doi.org/10.1007/BF02987462>. PMID: 12008295
- Samonova O.A., Aseyeva E.N., Chernitsova O.V. Data on rare earth elements in different particle size fractions of topsoil for two small erosional landforms in central European Russia // Data Brief. 2020. V. 30. P. 105450. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2020.105450>
- Soares D.G., Root R.A., Amistadi M.K. et al. Rare earth elements (REY) sorption on soils of contrasting mineralogy and texture // Environment International. 2019. V. 128. P. 279–291. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.04.022>
- Tripathi J.K., Rajamani V. Geochemistry and origin of ferruginous nodules in weathered granodioritic gneisses, Mysre Plateau, Southern India // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2007. V. 71. № 7. P. 1674–1688. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.01.001>
- Working Group WRB. World Reference Base for Soil Resources. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports. 2014. No. 106. FAO. Rome. 181 p.
- Yasnygina T.A., Rasskazov S.V. Tetrad effect in rare earth element distribution patterns: evidence from the Paleozoic granitoids of the Oka zone, eastern Sayan // Geochemistry International. 2008. V. 46. № 8. P. 814–825.
- Zakharikhina L., Rudev P., Paltseva A. Chemical composition and morphology of the Mediterranean mussel, Black Sea coast of Russia // Marine Pollution Bulletin. 2022. V. 179. P. 113692. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113692>

ВРЕМЕННАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ
**TIME TRANSFORMATION OF FRACTIONATION
OF RARE-EARTH ELEMENTS IN SOILS UNDER URBAN LOAD
IN THE HUMID SUBTROPICS OF RUSSIA**

© 2023 L.V. Zakharikhina, A.K. Guts, P.I. Lesnikova

*Federal Research Centre the Subtropical Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences,
Sochi, Russia, 354002; e-mail: zlv63@yandex.ru*

Received April 04, 2023; revised July 03, 2023; accepted September 26, 2023

The peculiarities of the fractionation of rare earth elements (REE) were studied in three genetically similar types of soils in the territory of the humid subtropics of Russia. REE contents were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry with full acid decomposition of samples. The following soils were studied: burozems formed on mudstones in the Mzymta river valley; burozems transformed to the state of abrozems formed on similar rocks in Sochi; and brown soils on carbonate rocks in the territory of the Utrish Reserve. Burozems formed in natural conditions on mudstones are characterized by REE fractionation with the predominance of their middle subgroup. In urban soils similar in genesis, an increase in the content of elements of the light subgroup is observed. These changes are due to their transformation as a result of urban load. Over the past 100 years, the soils of the city have undergone significant alkalization, the index of pH in them increased by 2 units. The relationship between REE fractionation and soil acidity is confirmed by the REE distribution curve for the soils of the Utrish Reserve. The latter are distinguished by an even greater predominance of the light REE subgroup, due to the increased alkalinity of soils caused by the formation of soils on carbonate rocks.

Keywords: rare earth elements, soils, anthropogenesis, fractionation, the Black Sea coast of Russia.