

УДК 631.48:546.6:574.4

РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЛАНТАНИДОВ: ПРАЗЕОДИМА, НЕОДИМА И САМАРИЯ В ПОЧВАХ© 2011 г. А. Т. Савичев¹, Ю. Н. Водяницкий²¹Геологический институт РАН, 119017, Москва, Пыжевский пер., 7²Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН, 119017, Москва, Пыжевский пер., 7

e-mail: yu.vodyan@mail.ru

Поступила в редакцию 02.03.2010 г.

Разработана методика разновидности рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного способа – рентгенорадиометрического анализа с использованием изотопного источника ²⁴¹Am для идентификации празеодима, неодима и самария. Методика основана на исключении искажающего влияния бария и лантана на линии празеодима и неодима, а также влияния лантана и церия на линии самария. На основе нового метода получены данные о геохимии трех лантанидов в почвах северной тайги. Празеодим и неодим фиксируются рентгенорадиометрическим методом даже в обедненных тяжелыми металлами подзолах. С помощью данного метода самарий можно обнаружить при содержании на уровне почвенного кларка или выше. Положительные самариевые (или шире – редкоземельные) аномалии можно ожидать в почвах вблизи месторождений апатит-нефелинов, лопаритов, фосфоритов, а также в почвах, образовавшихся на щелочных гранитах, на корях выветривания карбонатитов.

ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные металлы в почвах мало изучены из-за трудностей их определения [11]. К редкоземельным элементам относят лантан (La) и его группу из 14 элементов. Их разделяют на две подгруппы: легкую – цериевую с атомной массой менее 153 (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) и тяжелую – иттриевую с атомной массой более 153 (Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, исключение – иттрий) [23].

Интерес к редкоземельным металлам в почвах активизировался в 90-х годах прошлого века, когда их начали широко применять в качестве микроудобрений ряда культур в Китае, что позволило повысить урожай и качество зерна [19, 25, 26]. В результате удобрения редкоземельные металлы накапливаются в почвах. Грунтовые воды и растения могут загрязняться в местах, обогащенных легкорастворимыми редкоземельными металлами, а также в почвах, длительно удобряемых осадками сточных вод [26]. Есть данные о сильном загрязнении морских прибрежных осадков лантанидсодержащими отходами промышленности [21]. В России пока не выявлены положительные и отрицательные геохимические аномалии редкоземельных металлов как природного, так и техногенного происхождения. Не ясна степень участия редкоземельных металлов в основных почвообразовательных процессах.

В последние годы прогресс в изучении редкоземельных металлов был связан с применением дорогого метода масс-спектро스코пии с индуктивно связанной плазмой (ICP MS) [8, 11].

С помощью метода дорогого нейтронно-активационного анализа на ядерном реакторе с использованием гамма-спектрометра в почвах определяют различные рассеянные элементы: Hf, La, Ce, Sm, Eu, Yb, Lu, Th, U – даже при низкой концентрации [7, 10]. Но диагностика Pr и Nd этим методом затруднена в связи с малым временем жизни этих изотопов [6].

Наиболее простым и дешевым методом изучения тяжелых металлов в почвах является рентгенофлуоресцентный [14]. Из редких элементов с его помощью определяют содержание в почвах циркония (Zr), ниобия (Nb), а из редкоземельных – иттрия (Y). Но при материале анода рентгеновской трубки Mo, Rh, Ag и обычном напряжении 35–40 кВ диагностика других редкоземельных элементов возможна только по L-линиям. Их интенсивности в несколько раз ниже интенсивностей K-линий и, к тому же слабые L-линии накладываются на яркие K-линии макроэлементов. Ниобий с Z = 41 – последний реально диагностируемый элемент при традиционном рентгенофлуоресцентном анализе, поскольку далее по энергетическому спектру расположены линии рассеяния от материала анода, а элементы с порядковыми номерами, расположенными за элементом материала анода, не возбуждаются.

Ситуация коренным образом меняется при использовании разновидности рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного способа – рентгенорадиометрического, когда образец возбуждается не за счет излучения рентгеновской трубки, а

радиоизотопным источником с высокой энергией излучения. Для этой цели лучше всего подходит изотопный источник ^{241}Am . Преимущество этого подхода в том, что он активно возбуждает К-линии тяжелых элементов, которые не перекрываются с линиями макроэлементов. Другие преимущества — малое фоновое излучение по сравнению с рентгеновскими трубками, высокая стабильность излучения и малые размеры [21].

Цели работы: разработка методики рентгенорадиометрического определения празеодима, неодима и самария и ее применение на почвах с высоким и низким содержанием этих лантанидов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Разработка методики определения празеодима и неодима потребовала привлечения эталонных образцов. Для построения градуировочных графиков использовали стандартные образцы состава. Среди них были горные породы и почвы. Горные породы включали 18 образцов магматического состава. Они состояли из ультраосновной, основной, кислой и щелочной серий [18]. Государственные эталонные образцы горных пород включали габбро (СГД-1А), граниты (СГ-1А и СГ-2), трапп (СТ-1), алевролит (СА-1) и др. Эталонные образцы почв включали: курский чернозем (СП-1); московскую дерново-подзолистую почву (СП-2); прикаспийскую светло-каштановую почву (СП-3); краснозем (СКР), серозем карбонатный (ССК). Подробные сведения об использованных стандартных образцах приведены в справочнике [16]. Такое объединение эталонов почв и горных пород правомерно, так как при высоких энергиях линий изучаемых элементов интенсивности линий не зависят от минерального и гранулометрического составов проб.

В почвах содержание лантанидов определяли на территории двух регионов северной тайги. Один из них — Хибинско-Ловозерская провинция (Кольский п-ов). Здесь изучали почвы на фоновой территории. На восточном берегу Умбозера вскрыты торфяно-подзолистые почвы (разр. 10 и 11), а в районе геохимической аномалии, обусловленной близостью месторождения лопаритовых руд, образцы взяты в трех местах: на западном берегу Ловозера вскрыт дерново-подбур (разр. 2), на северном берегу Сейдозера — торфяно-подзолистая почва (разр. 5) и на берегу р. Эльморайок — подзол (разр. 9). Все почвы кислые (рН водный от 3.6 до 5.6), по гранулометрическому составу это легкие почвы от песка до супеси. Анализировали только минеральные горизонты почв (табл. 1).

В Архангельской обл. в Пинежском р-не исследованы две почвы. Подзол иллювиально-железистый на аллювиальных песчаных отложениях речной террасы (далее “подзол”) под 40-летним

сосняком был пирогенно изменен в результате многократных пожаров. Подзолистая контактно-осветленная почва с микропрофилем подзола (далее “подзолистая почва”) образовалась на двучленной морене (супесь/опесчаненный тяжелый суглинок) под ельником. Строение и мощности горизонтов приведены в табл. 2 (гор. Епир — горизонт с включениями древесного угля). Подзол на песках характеризуется кислой и слабокислой (в гор. ВС) реакцией среды. У подзолистой почвы на двучленных отложениях реакция среды варьирует от кислой (выше 16 см) до нейтральной (ниже 30 см). Подробное описание этих почв приведено ранее [22].

Содержание лантанидов определяли на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном анализаторе “РеСПЕКТ” [17]. Образцы вместо излучения рентгеновской трубки возбуждались излучением изотопного источника ^{241}Am (энергия линии излучения 59.48 кэВ, активность — $3.7 \times 10^{10} \text{ с}^{-1}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ стандартных образцов. Принцип определения лантанидов La и Ce в почвах рентгенорадиометрическим способом описан ранее [21]. Но в диагностике Pr, Nd и Sm имеются трудности. Их определение затруднено тем, что на основные $K_{\alpha 1,2}$ -линии Pr и Nd накладываются линии Ba $K_{\beta 1,2}$ и La $K_{\beta 1}$. Кроме того, определение Pr осложняется его низким содержанием в почвах. Проблемы диагностики Sm такие же, как и для Pr и Nd.

На рис. 1 приведена принципиальная схема расположения К-компонентов линий Ba, La, Ce, Pr, Nd и Sm. Диагностика всех названных элементов проводится по α -компонентам К-линий, при этом β -компоненты мешают диагностике. Из схемы видно, что определению Pr и Nd мешают линии Ba $K_{\beta 1,2}$ и La $K_{\beta 1}$, а определению Sm — линии La $K_{\beta 2}$ и Ce $K_{\beta 1,2}$.

На рис. 2А приведен общий вид спектра для области элементов Ba—Sm на примере эталонного образца СГД-1А (габбро-эссекситовое). Особенно сильно линии накладываются в области энергий 35—38 кэВ, это приводит к заметному искажению истинных интенсивностей спектральных линий Pr и Nd. Подробный вид этого участка спектра показан на рис. 2Б.

Измерение истинных интенсивностей спектральных линий Pr и Nd. Основная задача при определении истинных интенсивностей линий Pr и Nd — корректно смоделировать искажающие линии Ba $K_{\beta 1,2}$ и La $K_{\beta 1}$. Для этого важно выбрать правильную модель контура спектральной линии. Возможны два основных подхода [13]. Первый — экспериментальный, ко-

Таблица 1. Содержание Pr, Nd и Sm в минеральных горизонтах почв Хибинско-Ловозерской провинции, мг/кг

Горизонт	Глубина, см	Pr	Pr _п : Pr _к	Nd	Nd _п : Nd _к	Sm	Sm : Sm _к	Pr : Nd	Pr : Sm
Фон									
Разр. 10. Берег Умбозера. Торфяно-подзолистая почва									
E	12–18	4	0.53	8	0.42	—	—	0.50	—
BT	18–28	2	0.26	7	0.37	—	—	0.29	—
C	28–47	4	0.53	15	0.79	—	—	0.27	—
Разр. 11. Берег Умбозера. Торфяно-подзолистая почва									
E	8–10	3	0.42	7	0.37	—	—	0.43	—
BT	10–29	3	0.42	6	0.32	—	—	0.50	—
C	29–49	3	0.42	11	0.58	—	—	0.27	—
Геохимическая аномалия									
Разр. 2. Берег Ловозера. Дерново-подбур									
AY	5–12	14	1.8	44	2.3	11	2.4	0.32	1.27
BF	12–40	13	1.7	57	3.0	10	2.2	0.23	1.30
BC	40–50	12	1.6	59	3.1	10	2.2	0.20	1.20
Разр. 5. Берег Сейдозера. Торфяно-подзолистая почва									
E	13–24	21	2.7	104	5.5	18	4.0	0.20	1.17
BT	24–40	30	3.9	142	7.5	23	5.1	0.21	1.30
C	40–62	46	6.0	198	10.4	35	7.8	0.23	1.31
Разр. 9. Берег р. Эльморайок. Подзол									
E	5–15	22	2.9	106	5.6	16	3.5	0.21	1.37
BT	15–30	36	4.7	156	8.2	26	5.8	0.23	1.38
C	30–52	55	7.2	224	11.8	32	7.1	0.24	1.72
Кларк (к)		9		40		7.0		0.22	1.29
Кларк (п)		7.6		19		4.5		0.40	1.69

гда в качестве моделей спектральных линий берутся контуры линий “чистых” элементов. Второй — аналитический, когда модель контура линии задается математической зависимостью, в нашем случае — Гауссовой кривой. Однако оба подхода предполагают фиксированное отношение интенсивностей α - и β -компонентов. Экспериментальное отношение интенсивностей линий $Ba K_{\alpha 1} : Ba K_{\beta 1} = 5 : 1$. Однако в спектрах реальных образцов это отношение оказалось несколько меньше (на ~20%), и оно меняется в небольших пределах (разброс 10%) от образца к образцу, то есть это отношение подвержено матричным эффектам, которые необходимо учесть при определении истинных интенсивностей линий Pr и Nd. Поэтому в качестве модели контуров спектральных линий выбрана Гауссова модель, а отношение

α и β -компонентов подбиралось для каждого образца, исходя из наилучшего совпадения участка вершины линии $Ba K_{\beta 1}$ с экспериментально полученным спектром, как это показано на рис. 2Б. Кроме того, проводилась “подстройка” модельного контура по энергетической шкале — параллельный сдвиг в пределах произвольного числа каналов анализатора (при энергетическом разрешении — 10 эВ/канал).

После оптимального подбора K_{β} -компонентов Ba и La по методу наименьших квадратов их линии вычитали из исходного спектра. Разность и есть спектр истинных интенсивностей K_{α} -линий Pr и Nd (рис. 2В). Аналогичная процедура для нахождения истинного спектра в области линий Sm

показана на рис. 3. Здесь моделировали линии La $K_{\beta 2}$ и Ce $K_{\beta 1,2}$.

Затем надо перейти от интенсивностей линий к концентрациям лантанидов.

Поиск связи между интенсивностями и концентрациями лантанидов. Поскольку ни один из эталонных образцов почв не аттестован на Pr, Nd, Sm, а из горных пород только три образца аттестованы на Nd и один на Pr и Sm, то поиск связи между интенсивностями спектральных линий и концентрациями анализируемых элементов (поиск уравнений связи) в традиционном исполнении невозможен.

Нами предлагается использовать обобщенную градуировочную кривую. На рис. 4 приведены зависимости аналитического параметра для способа стандарта-фона (отношение интенсивности спектральной линии к интенсивности некогерентно рассеянного возбуждающего излучения) от концентрации элементов La, Ce, Pr, Nd и Sm для набора эталонных образцов. Видно, что точки для La и Ce (элементы, достаточно полно аттестованные в эталонных образцах) с хорошей степенью точности ложатся на обобщенную кривую. Все известные точки для Pr и Nd также ложатся на обобщенную кривую. Можно сделать вывод, что зависимость аналитического параметра от концентрации будет одинаковой для пяти лантанидов: La, Ce, Pr, Nd, Sm. Такой вывод вполне закономерен, если принять во внимание энергетическую близость линий этих элементов и энергетическую удаленность возбуждающего излучения.

Оценка погрешности определения Pr, Nd и Sm. Из-за недостаточной аттестации эталонных образцов на Pr, Nd, Sm оценить погрешность их определения традиционным способом невозможно. Оценку можно провести только из косвенных соображений. Ранее получены значения K -факторов (то есть отношение абсолютной ошибки определения концентрации к корню квадратному из концентрации $\Delta C/\sqrt{C}$) 1.02 для La и 1.07 для Ce [21]. Это означает, во-первых, что ошибка в определении этих элементов практически полностью состоит из ошибки измерения интенсивности спектральной линии, то есть зависимость аналитического параметра от концентрации элементов (обобщенная градуировочная кривая) выбрана весьма точно. Ранее показано, что точность анализа микроэлементов ограничена только точностью измерения интенсивностей линий [14]. Во-вторых, значения K -факторов показывают, что в измерениях интенсивностей линий достигнута практически предельная точность. Для пуассоновского процесса счета импульсов в энергодисперсионном анализаторе абсолютная ошибка измерения интенсивности равна корню квадратному из интенсивности. Конеч-

Таблица 2. Содержание Pr и Nd в подзолистых почвах Пинеги, мг/кг

Горизонт	Глубина, см	Pr	Pr _п : Pr _к	Nd	Nd _п : Nd _к	Pr: Nd
Разр. 21. Подзол						
Епир	0–2	3	0.39	5	0.26	0.60
Е	2–5	1	0.13	2	0.10	0.50
BHFn	5–13	3	0.39	6	0.32	0.50
BF	6–10	4	0.53	8	0.42	0.50
BC	13–36	2	0.26	5	0.26	0.40
Все	36–49	2	0.26	5	0.26	0.40
D	49–110	5	0.66	8	0.42	0.62
Разр. 22. Подзолистая почва						
0Ele	0–6	3	0.39	7	0.37	0.43
ELf	6–16	2	0.26	8	0.42	0.25
2EL	16–20	5	0.66	13	0.68	0.39
2ELBT	20–30	6	0.79	15	0.79	0.40
2BT1	30–65	6	0.79	18	0.95	0.33
2BT2	60–90	6	0.79	25	1.32	0.24
2BC	90–130	3	0.39	19	1.00	0.16
Кларк (к)		9		40		0.22
Кларк (п)		7.6		19		0.40

но, для Pr, Nd и Sm точность измерения интенсивностей будет хуже, чем для La и Ce, поскольку интенсивность последних измеряется после вычитания наложенных линий, величину K -фактора для них можно оценить как 2.

В дальнейшем метрологические показатели улучшили за счет увеличения времени накопле-

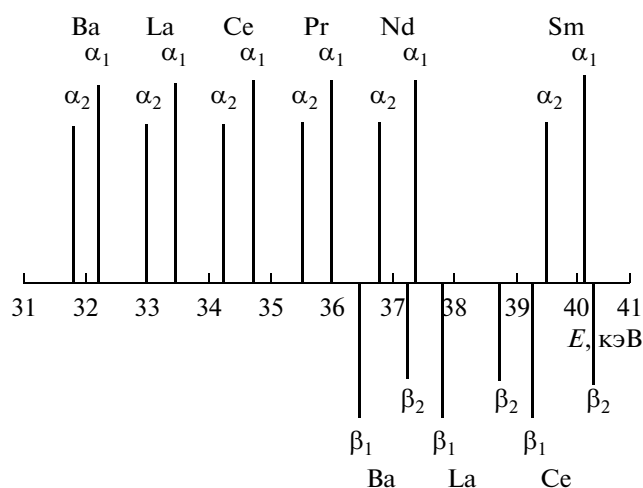


Рис. 1. Принципиальная энергетическая схема расположения K -компонентов линий элементов: Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm. Диагностика ведется по K_{α} -компонентам; K_{β} -компоненты — мешающие.

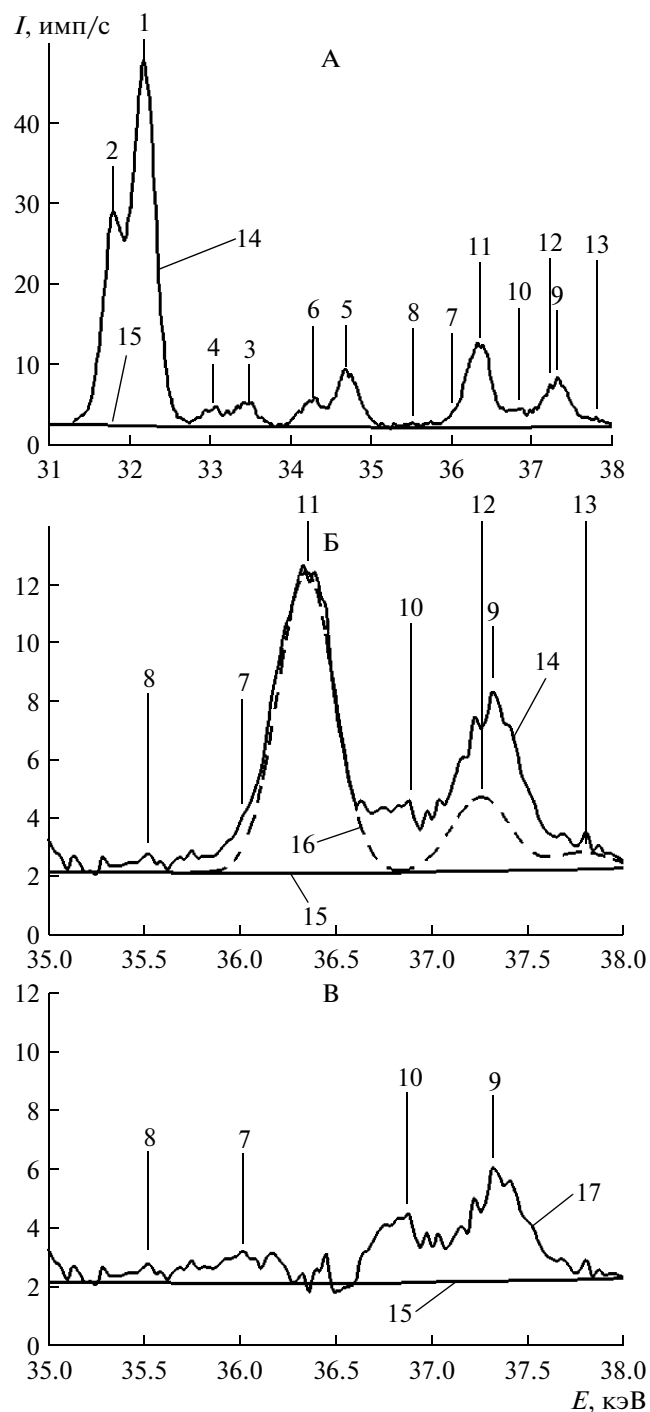


Рис. 2. Участок спектра, соответствующий K -линиям элементов Ba, La, Ce, Pr, Nd на примере эталонного образца СГД-1А (габбро-эссекситовое). А – общий вид спектра, Б – подробная расшифровка спектра для элементов Pr и Nd с моделированием K_{β} -компонентов линий Ba и La, В – вид спектра после вычитания K_{β} -компонентов. Положение спектральных линий: 1 – Ba $K_{\alpha 1}$, 2 – Ba $K_{\alpha 2}$, 3 – La $K_{\alpha 1}$, 4 – La $K_{\alpha 2}$, 5 – Ce $K_{\alpha 1}$, 6 – Ce $K_{\alpha 2}$, 7 – Pr $K_{\alpha 1}$, 8 – Pr $K_{\alpha 2}$, 9 – Nd $K_{\alpha 1}$, 10 – Nd $K_{\alpha 2}$, 11 – Ba $K_{\beta 1}$, 12 – Ba $K_{\beta 2}$, 13 – La $K_{\beta 1}$. 14 – исходный спектр, даваемый энергодисперсионным анализатором, 15 – аппроксимация фонового излучения, 16 – моделирование K_{β} -компонентов линий Ba и La, 17 – истинный спектр после вычитания K_{β} -компонентов.

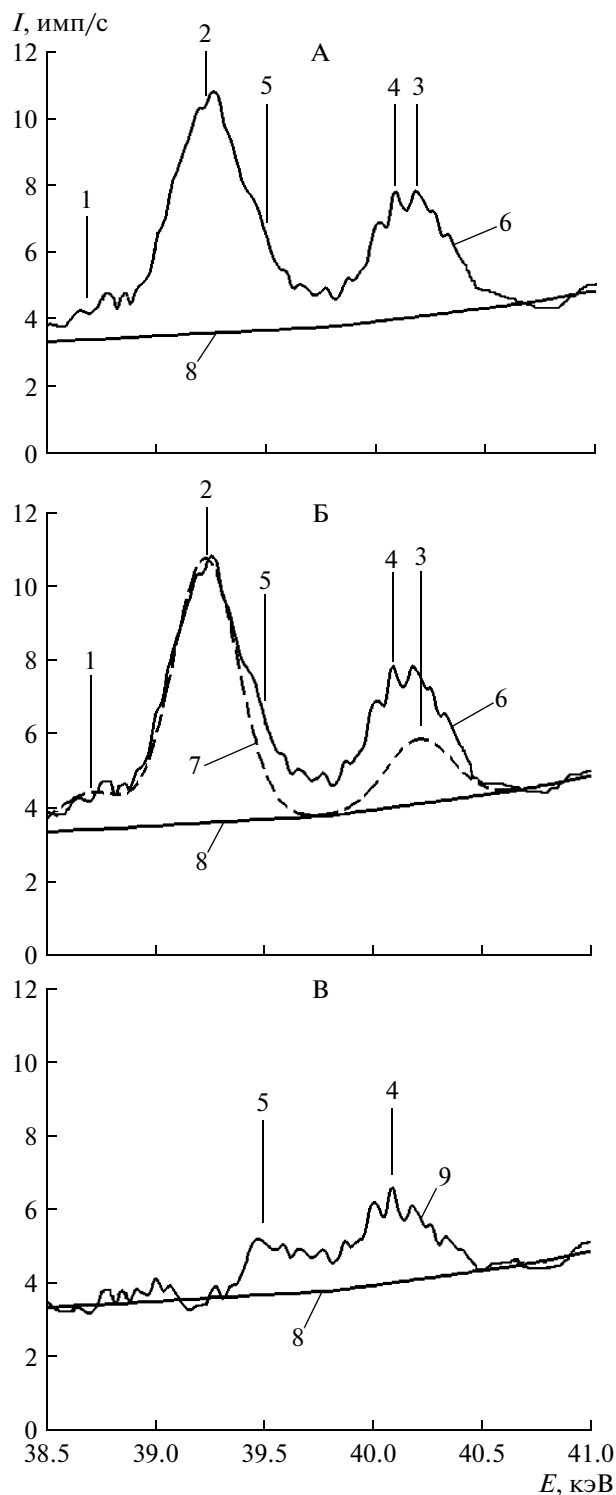


Рис. 3. Участок спектра для диагностики Sm (на том же примере, что и рис. 2). А – общий вид спектра, Б – подробная расшифровка спектра с моделированием K_{β} -компонентов линий La и Ce, В – вид спектра после вычитания K_{β} -компонентов. Положение спектральных линий: 1 – La $K_{\beta 2}$, 2 – Ce $K_{\beta 1}$, 3 – Ce $K_{\beta 2}$, 4 – Sm $K_{\alpha 1}$, 5 – Sm $K_{\alpha 2}$. 6 – исходный спектр, даваемый энергодисперсионным анализатором, 7 – моделирование K_{β} -компонентов линий La и Ce, 8 – аппроксимация фонового излучения, 9 – истинный спектр после вычитания K_{β} -компонентов.

ния спектра. Улучшение показателей происходит пропорционально корню квадратному от времени накопления. Для образцов с низким содержанием анализируемых элементов время накопления спектра на анализаторе «РеСПЕКТ» доводилось до 1.5 ч.

Содержание Pr и Nd в почвах зоны северной тайги. Кларки изученных лантанидов в земной коре равны: Pr = 9; Nd = 40; Sm = 7 мг/кг [3]. В почвах они ниже: Pr = 7.6; Nd = 19; Sm = 4.5 мг/кг [4]. Значения почвенных кларков используют для выделения положительных и отрицательных геохимических аномалий. К сожалению, четких критериев для такого выделения нет. В первом приближении будем пользоваться условием, что при двукратном превышении кларка ($X_p : X_{кл} > 2$), почва будет относиться к территории положительной аномалии.

Почвы на Кольском п-ове. Здесь изучены как фоновые, так и почвы на территории геохимической аномалии, которая образовалась благодаря влиянию Ловозерского месторождения лопаритовых руд. В лопарите очень высоко содержание редкоземельных металлов: в пересчете на оксиды от 24 до 35%. Приведем средний химический состав лопарита с условной формулой $NaCeTi_2O_6$ [5]. В лопарите в среднем содержится в расчете на оксиды: редкоземельных металлов 30, Ti 40, Nb 12, Na 8, Sr 3, Ca 5, Ta 0.8%. Среди редкоземельных металлов доминирует Ce: 49.6, La 28.4, Pr 3.4, Nd 15.5, Sm 2.4 отн. %.

В результате обогащенности лопарита редкоземельными металлами, их содержание во много раз превышает кларковые значения для земной коры: Ce = $133900 : 66 = 2030$, La = $76700 : 35 = 2190$, Pr = $9180 : 9 = 1020$, Nd = $41850 : 40 = 1050$, Sm = $6480 : 7 = 926$. Таким образом, лопаритсодержащие материнские породы могут быть значительно обогащены лантанидами, особенно самыми легкими (Ce и La). Обогащенность лопарита Pr, Nd и Sm, примерно вдвое ниже, но все же достигает 1000-кратного уровня. За счет разной глубины залегания лопаритов возможна неоднородность этой геохимической аномалии.

Как видно из табл. 1 в верхних горизонтах почв на фоновой территории содержание Pr ниже кларкового в 2 раза, а Nd — даже в 3 раза, а содержания Sm ниже предела обнаружения (менее 1 мг/кг). В ряде изученных разрезов отмечено элювиальное распределение лантанидов в профиле. Такая же картина ранее установлена в подзолистых почвах Швеции и Кольского п-ова [10, 24]. Исходя из гипотезы об исходном строении толщи, шведские почвоведы подсчитали масштабы потери лантанидов. За 14 тыс. лет подзол потерял 40–50% исходного содержания Y, La, Ce, Nd, Pr, Sm [23]. Аналогичный подсчет показывает, что из гор. Е торфяно-подзолистых почв в Хибинско-

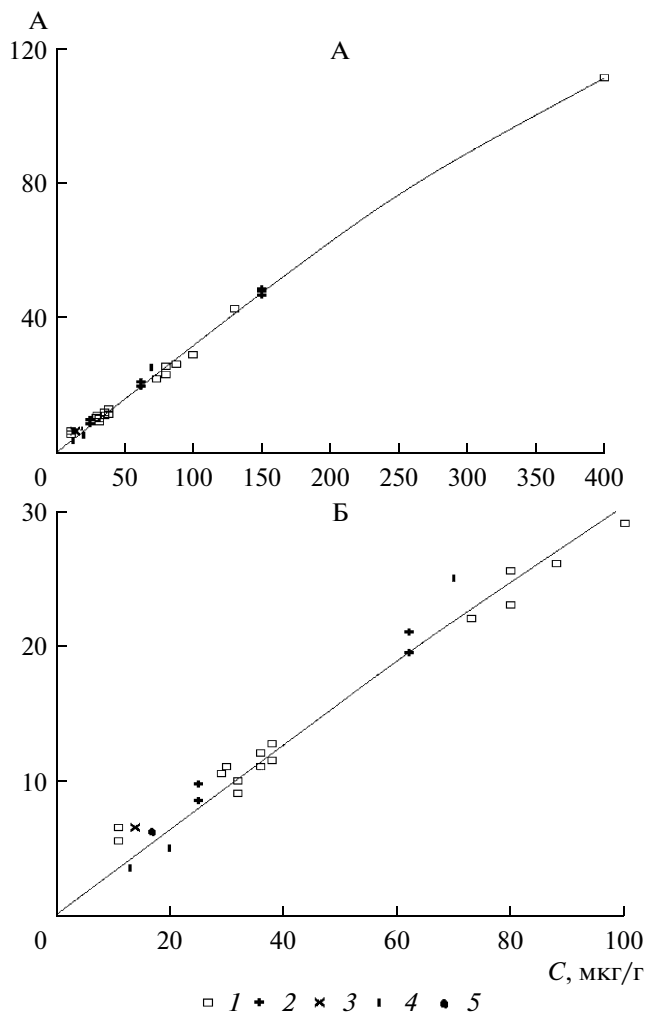


Рис. 4. Зависимость аналитического параметра А (отношение интенсивности спектральной линии к интенсивности некогерентно рассеянного возбуждающего излучения) от концентрации элементов: 1 — La, 2 — Ce, 3 — Pr, 4 — Nd, 5 — Sm. А — общий вид по совокупности эталонных образцов, Б — подробное изображение начального участка кривой.

Ловозерской провинции выщелочено 36–47% Nd и 0–54% Pr. Из гор. Е подзола выщелочено 53% Nd, 60% Pr и 50% Sm. Подтверждена неустойчивость лантанидов в кислых почвах таежной зоны.

На территории Ловозерской геохимической аномалии содержание Pr, Nd и Sm в минеральных горизонтах превышает кларковые значения. В дерново-подбуре на берегу Ловозера содержание Pr выше кларкового в 1.6–1.8 раз, Sm в 2.2–2.4 раза, а Nd — в 2.3–3.1 раза. Еще выше концентрация лантанидов в торфяно-подзолистой почве на берегу Сейдозера и подзола на берегу р. Эльморайок. Здесь превышение кларка празеодимом достигает 2.7–7.2 раз, самарием — в 4–7.8 раз, а неодимом — даже в 5.5–11.8 раз. Таким образом,

почвы сильно обогащены этими лантанидами, особенно Nd.

Рассмотрены статистические связи с широким набором лантанидов, изученных ранее. На фоновой территории с высокой степенью достоверности связаны иттрий с лантаном и церием и два последних между собой ($r = 0.83–0.96$). Напротив, содержание Pr не согласуется ни с одним из лантанидов. Вероятно, особое поведение в почве празеодима связано с его повышенной биофильностью.

Обсудим причину различия в распределении Pr и Nd, хотя их содержание в лопарите — главном редкоземельном минерале провинции — с учетом кларков примерно одинаковое. Вероятная причина — различие в биофильности лантанидов. Надежных данных о биофильности лантанидов нет. В сводке Перельмана [12] коэффициенты биологического поглощения лантанидов отсутствуют. Но уже первые работы, выполненные под руководством Тимофеева-Ресовского [1], показали, что в условиях низкого содержания лантанидов в воде и иле пресноводные растения поглощают их так же много, как фосфора. Эта группа элементов названа “биотропной” (биофильной). Поскольку фосфор — известный биофил, у которого по Перельману [12] коэффициент биологического поглощения высокий (~100), то можно считать, что и для некоторых растений лантаниды являются биофилами. Это относится и к мхам — растениям-торфообразователям на территории Хибинско-Ловозерской провинции. Действительно, по данным Дятлова с соавт. [4] содержание самария в золе мхов и лишайников составляет 2–40 мг/кг, тогда как его кларк всего 7 мг/кг, содержание неодима 8–150 мг/кг при кларке 19 мг/кг. Это подтверждает репутацию лантанидов как биофилов.

Вероятно, степень биофильности лантанидов не одинакова. Из сопоставления кларков почвы и земной коры Pr и Nd следует разная степень их глобальной сохранности в почвах. Показатель накопления/рассеяния в почве $K_{п/к} = \text{Кларк(почва)} : \text{Кларк(земная кора)}$ неодима $K_{п/к} = 19 : 40 = 0.47$, тогда как — празеодима в двое выше: $K_{п/к} = 7.6 : 9 = 0.84$. Тезис о большей биофильности празеодима, чем неодима находит подтверждение в наших данных. Анализ золы низкозольных торфов с поверхности торфяно-подзолистых почв показал различие в коэффициентах биологического поглощения A_x (относительно кларка земной коры) этих двух лантанидов: в среднем на фоновой территории $A_{Pr} = 1.1$, тогда как $A_{Nd} = 0.5$, а на территории аномалии $A_{Pr} = 3.3$, тогда как $A_{Nd} = 2.7$. На фоновой территории нет достоверной связи между содержанием Pr и Nd: коэффициент корреляции $r = 0.47$.

В профиле торфяно-подзолистых почв на фоновой территории и в дерново-подбуре на терри-

тории аномалии Pr распределен равномерно, тогда как Nd — элювиально, что вызвало, отмеченное выше, отсутствие статистической связи между содержанием празеодима и других лантанидов в минеральных слоях. Возможно, это связано с относительным (биогенным?) накоплением Pr в верхней толще почв в условиях весьма однородного гранулометрического состава почв: песчаных на фоновой территории и супесчаных на территории аномалии.

Почвы в Архангельской обл. В подзоле иллювиально-железистом на аллювиальных песчаных отложениях идентифицированы только празеодим и неодим, а содержание самария ниже предела обнаружения. Содержание Pr и Nd ниже кларков. Ранее в этих почвах определяли степень элювиально-иллювиального распределения металлов [2]. Ее оценивали по значениям показателя иллювиирования $K_{илл} = C_{илл} : C_{эл}$, где $C_{илл}$ и $C_{эл}$ — содержание элемента в иллювиальном и элювиальном горизонте. По степени иллювиирования металлы разделили на три группы по значениям показателя иллювиирования $K_{илл}$. У активных металлов $K_{илл} > 5$; у металлов, участвующих умеренно $5 > K_{илл} > 1.5$, у металлов, практически не участвующих в этом процессе, $K_{илл} < 1.5$. Изученные ранее лантаниды La и Ce относятся к умеренно активной группе [2]. Как следует из табл. 2, для Pr и Nd $K_{илл} = 4$, следовательно, эти лантаниды также относятся к группе умеренно активной металлов.

В подзолистой почве, несмотря на более высокое содержание празеодима и, особенно, неодима, содержание самария было ниже предела обнаружения. Содержание Pr ниже почвенного кларка по всему профилю, а — Nd ниже только в верхней части профиля. В верхней части профиля отношение Pr : Nd заметно выше (0.4), чем в нижней (0.2). Как и в подзоле, неодим из гор. Е выщелачивается активнее, чем празеодим. В этой почве, как и в подзоле, оба лантанида Pr и Nd по степени профильной дифференциации относятся к группе умеренно активных металлов.

ВЫВОДЫ

1. Наиболее простым и дешевым методом изучения тяжелых металлов в почвах является рентгенофлуоресцентный. Но при принятых условиях работы идентификация возможна только до ниобия с $Z = 41$. Ситуация коренным образом меняется при использовании разновидности рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного способа — рентгенорадиометрического анализа, когда образец возбуждается не за счет излучения рентгеновской трубки, а радиоизотопным источником с высокой энергией излучения. Нами разработана методика идентификации празеодима, неодима и самария с использованием изотопного

источника ^{241}Am . Методика основана на исключении искажающего влияния Ba и La на линии Pr и Nd, и влияния La и Ce на линии Sm. На основе нового метода получены данные о геохимии трех лантанидов в почвах северной тайги.

2. В районе Хибинско-Ловозерской провинции на Кольском п-ове территория делится на два участка. В почвах вблизи Умбозера содержание Pr и Nd ниже кларкового, а содержание Sm ниже предела обнаружения. На фоновой территории лантаниды сильно выщелачиваются из подзолистых почв, при этом Nd выщелачивается сильнее, чем Pr.

В районе геохимической аномалии (вблизи Ловозера) количество Pr, Nd и Sm значительно выше кларкового за счет влияния близлежащего месторождения лопаритов. На фоновой территории с высокой степенью достоверности связаны иттрий с лантаном и церием и два последних между собой, тогда как содержание Pr не согласуется ни с одним из лантанидов. Это определяется иным (равномерным) характером профильного распределения Nd, в то время как у остальных лантанидов Y, La, Ce он элювиальный.

3. В подзоле и дерново-подзолистой почве в районе Пинеги (Архангельская обл.) идентифицированы только празеодим и неодим, а содержание самария ниже предела обнаружения. Содержание Pr и Nd ниже кларков. По степени дифференциации в профиле эти лантаниды относятся к умеренно активной группе металлов. Неодим из гор. E выщелачивается активнее, чем празеодим.

4. Таким образом, Pr и Nd фиксируются рентгенорадиометрическим методом даже в обедненных тяжелыми металлами подзолах. Что касается Sm, то с помощью данного метода его можно обнаружить при содержании на уровне почвенного кларка или выше. Положительные самариевые (или шире — редкоземельные) аномалии можно ожидать в почвах вблизи месторождений апатит-нефелинов, лопаритов, фосфоритов, а также в почвах на щелочных гранитах, на корях выветривания карбонатитов.

Благодарность. Авторы выражают признательность С.В. Горячкину и Н.В. Косареву, предоставивших образцы почв для анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агафонов Б.М., Тимофеева-Ресовская Е.А., Тимофеев-Ресовский Н.В. О судьбе радиоизотопов в водоемах // Тр. Ин-та биологии Ур. филиала АН СССР. 1962. Вып. 22. С.
2. Водяницкий Ю.Н., Косарева Н.В., Савичев А.Т. Содержание лантанидов (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm) и актинидов (Th, U) в почвах Хибинско-Ловозерской провинции // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2010. № 65. С. 75–86.
3. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. М.: Бином, 2008. Т. 1. 607 с. Т. 2. 670 с.
4. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
5. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. М.: Экология, 1997. Кн. 6. 606 с.
6. Иванов И.Н., Бурмистенко Ю.Н. Нейтронно-активационный анализ и использование коротко живущих радионуклидов. М.: Энергоиздат, 1986. 160 с.
7. Инишева Л.И., Езупенок Е.Э. Содержание химических элементов в торфах верхового типа // Современные проблемы загрязнения почв. II межд. науч. конф. М., 2007. Т. 2. С. 63–67.
8. Кашулина Г.М., Чекушин В.А., Богатырев И.В. Физическая деградация и химическое загрязнение почв Северо-Запада Европы // Современные проблемы загрязнения почв. II межд. науч. конф. М., 2007. Т. 2. С. 74–78.
9. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.
10. Никонов В.В., Лукина Н.В., Фронтасьева М.В. Рассеянные элементы в подзолистых Al–Fe–гумусовых почвах в условиях воздушного загрязнения медно-никелевым производством и изменения литогенного фона // Почвоведение. 1999. № 3. С. 370–382.
11. Переломов Л.В. Взаимодействие редкоземельных элементов с биотическими и абиотическими компонентами почв // Агрохимия. 2007. № 11. С. 85–96.
12. Перельман А.И. Геохимия ландшафта. М.: Высшая школа, 1975. 340 с.
13. Савичев А.Т., Степанов С.С. Учет наложения линий и аппроксимация фонового излучения в рентгенофлуоресцентном и микронном энергодисперсионных анализах // Поверхность: рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2007. № 2. С. 85–89.
14. Савичев А.Т., Сорокин С.Е. Рентгенофлуоресцентный анализ содержания микроэлементов и тяжелых металлов в почвах // Агрохимия. 2000. № 12. С. 71–74.
15. Самонова О.А. Редкоземельные элементы: лантан, церий, самарий, европий — в лесостепных почвах Приволжской возвышенности // Почвоведение. 1992. № 6. С. 45–49.
16. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ. Методические рекомендации. Новосибирск, 1987. 204 с.
17. Толоконников И.А. Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализатор состава вещества РеСПЕКТ // Атомная энергия. 2003. Т. 95. Вып. 1. С. 69–70.
18. Хитров В.Г. Итоги аттестации системы стандартов химического состава магматических пород // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1984. С. 37–52.
19. Evans C.H. Biochemistry of the lanthanides. N.Y.: Plenum Press, 1990.
20. Olmez I., Sholkovitz E.R., Hermann D., Eganhouse R.P. Rare earth elements in sediments off Southern California: a new anthropogenic indicator // Envir. Sci. Technol. 1991. V. 25. P. 310–316.

21. *Savichev A.T., Vodyanitskii Yu.N.* Determination of barium, lanthanum and cerium contents in soils by the X-ray radiometric method // *Eurasian Soil Science*. 2009. V. 42. № 13. P. 1461–1469.
22. Soils and perennial underground ice of glaciated and karst landscapes in Northern European Russia / Eds. S.V. Goryachkin, E.-M. Pfeifer. M.: Institute of geography, 2005. 69 p.
23. *Tyler G.* Rare earth elements in soil and plant systems – A review // *Plant and Soil*. 2004. V. 267. P. 191–206.
24. *Tyler G.* Vertical distribution of major, minor, and rare elements in Haplic Podzol // *Ceoderma*. 2004. V. 119. P. 277–290.
25. *Wu Z.M., Guo B.S.* Application of rare earth elements in agriculture and medicines // *Bioinorganic chemistry of rare earth elements* / Ed. J.Z. Ni. Beijing: Science Press, 1995. P. 13–55.
26. *Zhu W.F., Xu S., Zhang H.* Biological effect of rare earth elements in rare earth mineral zone in the south of China // *Chin Sci. Bull.* 1995. P. 914–916.