

## БИОГЕОХИМИЯ ЛАНТАНИДОВ В ПОЧВАХ

© 2016 г. Ю. Н. Водяницкий<sup>1</sup>, О. Б. Рогова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, 1  
e-mail: [yu.vodyan@mail.ru](mailto:yu.vodyan@mail.ru)

<sup>2</sup>Почвенный институт им. В.В. Докучаева,  
Россия, 119017, Москва, Пыжевский пер, 7, стр. 2  
e-mail: [olga Rogova@inbox.ru](mailto:olga Rogova@inbox.ru)

Литогенные минералы, содержащие лантаниды (Ln), неустойчивы в зоне гипергенеза. Их растворение обедняет почвы лантанидами, особенно в гумидных регионах. В сухостепной зоне при нейтральной реакции среды лантаниды теряют подвижность и становятся недоступными растениям. Лантаниды обладают высокой биохимической и биологической активностью. Установлено физиологическое действие лантанидов на растения. Отдельные части сосудистых растений в разной степени накапливают лантаниды. Различие достигает 100-кратного уровня. Во многих растениях уменьшение накопления лантанидов идет в таком порядке: корни > листья > стебли > зерно/плоды. Аккумуляторы лантанидов (например, папоротники), способствуют их накоплению в гумусовом горизонте почв. В Китае широко применяют лантанидсодержащие удобрения в виде опудривания семян и внекорневой подкормки в почвах с дефицитом лантанидов – с низким валовым содержанием и/или с низкой их доступностью. Несмотря на то, что в лабораторных условиях при умеренном повышении концентрации Ln в растворе часто фиксируют повышение урожайности культур, при внесении лантанидов в почвы положительный эффект наблюдается не всегда. В почвах с высокой сорбционной емкостью основная доля Ln сорбируется, резкое же повышение доз снижает урожайность растений. Легкие лантаниды обладают физическим и химическим сродством с Ca<sup>2+</sup>, масштабное замещение Ca<sup>2+</sup> лантанидами вредит развитию растений. Высокие дозы лантанидов негативно влияют на биохимические процессы в растениях. Конкуренция с железом и фосфором обусловлена близкой растворимостью фосфатов железа и лантана: накопление La в тканях растений влияет на содержание в них P и Fe.

*Ключевые слова:* удобрения, аккумуляция растениями, фракционирование лантанидов, урожайность.

**DOI:** 10.19047/0136-1694-2016-84-101-118

## ВВЕДЕНИЕ

К лантанидам (Ln) относятся 14 элементов от лантана La ( $Z = 57$ ) до лютеция Lu ( $Z = 71$ ), которые занимают отдельную группу в периодической системе. К ним также относят иттрий Y ( $Z = 39$ ). Лантаниды делят на легкие: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu и тяжелые: Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Лантаниды традиционно рассматривались, как группа элементов высокого сходства свойств ([Гринвуд, Эрншо, 2008](#)). Но у них есть и важные различия. Во-первых, у Ce и Eu переменная валентность, они реагируют на изменение редокс-условий среды. Во-вторых, обнаружен “тетрад эффект”, свидетельствующий о периодическом изменении свойств лантанидов ([Водяницкий, 2012](#)). В почвах лантаниды фракционируются за счет разной прочности их связи с органическими лигандами ([Sonke, Salters, 2006](#)). В ходе выветривания земной коры и почвообразования идет процесс глобального выщелачивания лантанидов и обогащения ими коллоидов в речных и морских водах. Потеря лантанидов особенно существенна в условиях гумидного климата, в частности, в тропических латеритах ([Braun et al., 1990](#)).

Долгие годы лантаниды рассматривали как биологически инертные элементы, хотя известна их высокая химическая реакционная способность ([Гринвуд, Эрншо, 2008](#)). В частности, лантаниды активно взаимодействуют с белками, связывающими кальций ([Furie et al., 1973](#)). Лантаниды активизируют биологический цикл азота, решающее значение при этом оказывают редокс-условия среды: в окислительных условиях усиливается нитрификация, а в восстановительных – аммонификация ([Zhu et al., 2002](#)). Лантаниды влияют на фосфатный режим почв ([Wang, Liang, 2014](#)).

Накоплению и биогенному фракционированию лантанидов способствуют некоторые микроорганизмы ([Tsuruta, 2005](#)). В почвах активную роль играют железоокисляющие хемолитотрофные бактерии. Среди них широко распространена бактерия *Gallionella ferruginea*, которая способна аккумулировать лантаниды в количествах, в тысячи раз превышающих их содержание в породах и в миллионы раз – в почвенно-грунтовой воде ([Anderson, Pederson, 2003](#)). Благодаря влиянию железоокисляющих хемолитотрофных бактерий в Fe–Mn конкрециях накапливается большое количество лантанидов.

В последние годы установлено активное действие лантанидов на растения ([Переломов, 2007](#)). Некоторые из них накапливают значительное количество лантанидов. Обнаружилось фракционирование лантанидов в разных частях растений. Выявлено положительное действие низких доз лантанидов на развитие ряда растений. В то же время эффект был негативным при внесении высоких доз лантанидов. Научной информации, относящейся к широкому кругу этих и смежных вопросов много, но она часто противоречива.

Цель работы – обобщить и систематизировать данные о биохимии лантанидов в почвах.

## МЕХАНИЗМЫ ГЛОБАЛЬНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЛАНТАНИДОВ ИЗ ПОЧВ

### **Неустойчивость литогенных Ln-минералов в почвах.**

Среди литогенных Ln-минералов преобладают силикаты, карбонаты и фосфаты ([Водяницкий, 2012](#)). У химических формул Ln-минералов нет единого написания, в силу непостоянства состава, связанного с распространенным замещением элементов. Поэтому формулы дают только приблизительное представление о содержании в минералах лантанидов.

На судьбу лантанидов влияют происхождение и возраст почвы, климатические условия, антропогенное воздействие. Имеет значение ряд факторов: степень обогащенности почвы лантанидами, заряд их частиц в растворе, pH,  $E_h$ , степень гидроморфности почвы, состав первичных Ln-минералов ([Price et al., 1991](#); [Cao et al., 2001](#)). Педогенез сопровождается преобразованием материнских минералов лантанидов. В разных почвах это превращение протекает по-разному. Наиболее активно оно идет в почвах (полу)гумидных регионов. Основная тенденция – потеря лантанидов из верхних горизонтов почвы. В подзолах умеренно холодных регионов элювиальный гор. Е сильно обеднен лантанидами, особенно легкими ([Minarik et al., 1998](#); [Tyler, 2004a](#)). Опыты по экспериментальному растворению почвы на граните в кислой среде показали, что оно начинается с алланита, затем захватывает апатит и наконец – Ln-содержащие полевые шпаты ([Harvalan, Erel, 2002](#)).

Лантаниды в составе литогенных минералов в ходе выветривания разрушаются. Основные механизмы растворения минера-

лов, содержащих трехвалентные лантаниды: кислотное и за счет комплексообразования с органическими лигандами ([Sonke, Salters, 2006](#)). Выщелачивание церия и европия, элементов с переменной валентностью, также зависит от редокс-условий среды.

В природных условиях гумидного климата вынос лантанидов из верхних горизонтов идет за счет разрушения неустойчивых минералов, это сопровождается относительным обогащением элементов в составе устойчивых минералов. Такая тенденция характерна для относительно молодых подзолов в холодных условиях Швеции ([Tyler, 2004a](#)).

В тропических латеритах Камеруна верхние ожелезненные горизонты обеднены всеми лантанидами, но меньше здесь тяжелых лантанидов за счет растворения ксенотима, который входил в состав материнской породы – гнейса ([Braun et al., 1998](#)). На первой стадии выветривания гнейса растворяются такие минералы, как алланит и апатит ([Braun et al., 1993](#)). На поздней стадии почвообразования в латерите образуются сильные цериевые аномалии ([Braun et al., 1990](#)).

Большое значение имеет состав первичных Ln-минералов и их устойчивость к выветриванию. Так, в оподзоленной почве в шт. Индиана, США, La, Ce, Nd, Sm, Eu и Tb, изначально находившиеся в составе железистого хлорита, были выщелочены из гор. E и W. В то же время почва обогащена Yb и Lu, которые входят в состав более устойчивых оксидов железа ([Esser et al., 1991](#)).

**Влияние pH.** У минералов разная устойчивость к выветриванию. Например, в кислой среде фосфаты и карбонаты лантанидов менее устойчивы, чем оксиды лантанидов. Различная растворимость Ln-минералов определяет содержание лантанидов в почвах разных регионов.

В карбонатных нейтральных суглинистых почвах южного Онтарио, Канада определяли степень устойчивости элементов по отношению  $K_d = C_{\text{почва}} : C_{\text{раствор}}$  ([Sheppard et al., 2009](#)). Все лантанидсодержащие минералы в почвах оказались высоко устойчивыми: для них  $K_d = 17000\text{--}44000$ , тогда минералы, обогащенные другими металлами, значительно менее устойчивы: для хрома  $K_d = 1200$ , для урана – 480, для цинка – 400, для молибдена – 120, для бария 92. Высокая устойчивость Ln-минералов определенно связана с нейтральной реакцией данных почв. Характерно, что устой-

чивость лантанидов положительно коррелировала с рН, тогда как устойчивость легкорастворимых металлов положительно связана с содержанием глинистых частиц, а устойчивость урана – отрицательно связана с рН.

Снижение рН увеличивает подвижность лантанидов, как и многих других катионов. В то же время имеет значение свойства Lp-минералов, которые определяют различие в растворимости лантанидов в разных почвах. В шведских камбисолях концентрация лантанидов в почвенном растворе пропорциональна их содержанию в почве. Она достигает максимума (3–5 мг/л) для церия, неодима и лантана. Только эти высококларковые легкие лантаниды реально влияют на растения. Содержание остальных тяжелых лантанидов (Tb, Ho, Tm, Yb, Lu) минимально: <0.1 мг/л ([Tyler, Olson, 2001](#)). Плавное уменьшение концентрации в растворе с ростом рН характерно для Ce, Sm, Eu, Yb, Lu. У других лантанидов эта зависимость имеет S-образную форму. Содержание La в растворе камбисолей от рН не зависит.

Показана отрицательная статистическая связь между рН и содержанием всех лантанидов (кроме Y) в корнях полевицы тонкой *Agrostis capillaris* ([Tyler, Olson, 2001a](#)). В стеблях содержание Eu отрицательно коррелировало с рН.

**Влияние органических лигандов.** Важный источник органических лигандов – корни растений. Они выделяют, в частности, щавелевую кислоту – сильный растворитель фосфатов. Оксалаты доминируют среди органических соединений в слабокислых почвенно-грунтовых водах. Другой источник органических лигандов – сидерофоры, которые образуются в ризосфере растений и поступают в почвенный раствор.

На поведение лантанидов влияют органические вещества, содержащее различные отрицательно заряженные группы, они в большом количестве сорбируют или хелатируют трехвалентные катионы этих металлов ([Wu et al., 2001](#)). Подвижность лантанидов во многом определяется активными формами органического вещества. Так, 46–74% вариации лантанидов в почвенном растворе в гумусовом горизонте шведских камбисолей (почв с выраженным метаморфическим иллювиальным горизонтом) определяется содержанием органического вещества ([Tyler, 2002](#)). В опытах в колонках Eu появлялся в элюате только после внесения в песчаную

почву растворенного органического вещества ([Nagao et al., 1998](#)). Концентрация растворенного органического углерода определяет содержание лантанидов в водоемах ([Dia et al., 2000](#)) и реках ([Astron, Corin, 2003](#); [Neal et al., 2000](#)).

Гумусовые кислоты образуют с лантанидами комплексы разной прочности ([Sonke, Salters, 2006](#)), что определяет дополнительную причину фракционирования лантанидов в почве. Поскольку тяжелые лантаниды (Tb–Lu) образуют более прочные комплексы с органическими лигандами, чем легкие (La–Gd), то именно тяжелыми лантанидами обогащены растворимые фракции <0.45 мкм почвенного раствора, а также речные воды ([Elderfield et al., 1990](#)). Соответственно, в почвах несколько больше доля сохранившихся легких лантанидов. С другой стороны, за счет водной эрозии почв взвешенный материал обогащен легкими лантанидами ([Goldstein, Jacobsen, 1988](#)).

Гуминовые кислоты образуют более прочные комплексы с лантанидами, чем фульватные. С ростом pH от 6 до 9, прочность связи органических лигандов с лантанидами возрастает. Растворение Ln-минералов за счет гумусовых кислот – и важный фактор обеднения почв лантанидами.

**Влияние микроорганизмов.** В значительной степени выветривание и выщелачивание лантанидов контролируется почвенными микроорганизмами и органическими соединениями. Многие микроорганизмы в большом объеме сорбируют лантаниды ([Anders et al., 2000](#)). Минеральные поверхности фосфатов лантанидов покрыты клетками бактерий и гифами грибов.

Почвенные бактерии *Arthrobacter* sp. способны растворять роговую обманку, высвобождая тяжелые лантаниды от Ho до Lu ([Brantley et al., 2001](#)).

## ВЛИЯНИЕ ЛАНТАНИДОВ НА СВОЙСТВА ПОЧВ

**Новообразование соединений лантанидов.** В почвах среди новообразованных оксидов лантанидов лучше всего изучен церианит CeO<sub>2</sub>, поскольку церий наиболее распространенный лантанид. Разработана теоретическая диаграмма равновесия Ce-содержащих соединений в координатах pH–E<sub>H</sub> включающая синтез церианита CeO<sub>2</sub> ([Akagi, Masuda, 1998](#)).

Часто исходное литогенное минералогическое разнообразие лантанидов сменяется педогенным однообразием. Это характерно для тропических почв (оксисолей и латеритов), где образуется це-рианит  $\text{CeO}_2$ .

В ходе почвообразования лантаниды связываются с разными коллоидами, в первую очередь с гидроксидами железа и фосфатами. В слабовыветренных почвах в шт. Новый Южный Уэльс, Австралия растворение алланита и апатита сопровождается образованием фосфатов легких лантанидов. С течением времени вторичные фосфаты лантанидов также растворяются, а накапливается оксид церия(IV) церианит ([Taunton et al., 2000](#), [2000a](#)).

**Влияние лантанидов на фосфатный режим почв.** Фосфаты почв и удобрений отличаются прочным закреплением, что негативно сказывается на питании растений. По данным [Wang et al. \(2011\)](#) в некоторых тропических почвах растения способны использовать не более 10–25% внесенных фосфатов. С другой стороны, накопление фосфатов, “зафосфачивание” при развитии водной эрозии создает риск эвтрофикации водоемов ([Wang, Liang, 2014](#)). Таким образом, фосфатный режим следует рассматривать с учетом взаимодействия почв с грунтовыми и поверхностными водами.

В связи с этим большой интерес представляет изучение влияния лантанидов на процессы сорбции–десорбции фосфатов. В работе [Wang, Liang \(2014\)](#) исследовано действие хлоридов шести лантанидов La, Ce, Nd, Sm, Dy, Yb на сорбцию фосфора в пяти тропических китайских почвах. Внесение разных доз лантанидов влияло на адсорбцию фосфора в почвах, эффект различался и зависел от концентрации P в растворе. Количество адсорбированного фосфора снижалось при обогащении почв низкими дозами лантанидов. При повышении доз изотермы сорбции фосфатов усложнялись. Относительная сорбция (доля сорбированного P от внесенного) увеличивалась при внесении высоких доз лантанидов на фоне низкой концентрации  $P < 20$  мг/л ([Wang, Liang, 2014](#)). Но при увеличении концентрации  $P > 30$  мг/л относительная сорбция фосфата почвами снижалась. По сравнению с контролем внесение лантанидов увеличило десорбцию фосфатов из всех пяти почв.

## ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ЛАНТАНИДОВ В РАСТЕНИЯХ

Данных о содержании лантанидов в растениях много. Во многих сосудистых растениях оно низкое. Хотя в разных растениях оно варьирует на порядок и более. Поэтому определить типичную концентрацию лантанидов в органах сосудистых растений почти невозможно.

Обращает на себя внимание существенное различие в степени варьирования содержания лантанидов в лесной растительности (Германия) и капусте (Дания), которое можно оценить по величине отношения  $V = C_{\max} : C_{\min}$ . В Германии, несмотря на то, что анализировали разные типы растительности от деревьев (береза, сосна) до травянистых растений (черника и щучка извилистая), варьирование содержания лантанидов было не значительным  $V = 2-3$  (Market, Li, 1991). А в Дании, где содержание лантанидов в составе одной культуры (капусты) варьировало гораздо сильнее  $V = 3-9$  (Bibak et al., 1999), этот парадоксальный результат объясняется неоднородностью изучаемой территорий. Если в Германии исследовали состав растительности на одном месте и получили слабое варьирование содержания лантанидов в растениях, то в Дании – на 10 различных участках, что и привело к сильному размаху в содержании лантанидов в капусте. Очевидно, что растения сильно реагируют на степень обогащенности лантанидами почв.

В большей степени накапливают лантаниды папоротники, особенно в отдельных частях растений. При этом в разных частях папоротника лантаниды разделяются: в наземной части доля тяжелых лантанидов ниже, чем в корнях (Wei et al., 2001). В мезофилле листьев папоротника содержится 10–40 мг La/кг и 3–30 мг Ce/кг сухой массы при низком содержании Y, тогда как в других частях всего 0.003–2.7 мг La/кг и 0.076–3.6 мг Ce /кг при высоком содержании Y (Ozaki et al., 2002). Вероятно, легкие лантаниды La и Ce конкурируют с иттрием. Как и другие растения, папоротник особенно накапливает лантаниды из обогащенных ими почв. На положительной аномалии общее содержание Ln в тканях папоротника достигало 0.68–3.36 мг/кг сухой массы (Wang et al., 1997). Таким образом, папоротники – концентраторы лантанидов.

Li et al., 1998 провели анализ культур, выращенных на китайских почвах: моллисолей и рисовников. В содержании Ln в разных

частях растений кукурузы и риса имеются существенные различия. Корни риса значительно (в 5.5 раз) больше накапливают лантанидов, чем корни кукурузы. При этом в частях растений риса распределение лантанидов более контрастно. Если отношение содержания лантанидов в частях кукурузы (корни : листья : стебли) отвечает 1 : 0.2 : 0.03, то для риса оно более контрастно 1 : 0.05 : 0.02. Все это говорит о разной способности сельскохозяйственных культур к фракционированию лантанидов: она больше у риса.

Способность к фракционированию лантанидов универсальна: она проявляется и в растениях, произрастающих на гидропонике. Корни кукурузы и фасоли богаче лантаном, чем стебли в 20–150 раз ([Diatloff et al., 1995a](#)). То же относится к содержанию лантанидов в полевце тонкой *Agrostis capillaris*, произрастающей на почве ([Tyler, 2001a](#)). Во многих растениях (кукурузе, пшенице, рисе, паприки) уменьшение накопления лантанидов идет в таком порядке: корни > листья > стебли > зерно/плоды ([Li et al., 1998](#); [Cao et al., 2000](#); [Wen et al., 2001](#); [Xu et al., 2002](#)). В корнях растений риса и фасоли La и Yb сосредоточены в ксилеме, а Yb – также в эндодерме ([Ishikawa et al., 1996](#)).

Фракционирование отмечено и на клеточном уровне. Области, обогащенные Gd и P, выявлены в межклеточном пространстве. Растворимый гадолиний присутствовал как в цитоплазме, так и в вакуолях корней, обработанных его раствором, Gd способен достигать симпластов ([Quiquamoix et al., 1990](#)). Поверхность корня гиацинта водяного *Eichhoria crassipes* абсорбирует гидратированный  $\text{Eu}^{3+}$  на карбоксильных группах COOH ([Kelley et al., 1999](#); [Kelley et al., 2000](#)).

**Влияние Ln-удобрений на урожайность.** Физиологическая необходимость растений в лантанидах не доказана, но некоторые из них проявляют высокую биологическую активность. Больше всего изучены высококларковые легкие лантаниды: La, Ce, Nd.

Роль лантанидов в физиологии растений во многом определяется их взаимоотношением с кальцием и фосфором. У легких лантанидов имеет место физическое и химическое сродство с  $\text{Ca}^{2+}$ . Связано это с близостью ионных радиусов. У  $\text{Ca}^{2+}$  он 0.099 нм, у  $\text{La}^{3+}$  – 0.110 нм, у  $\text{Ce}^{3+}$  – 1.102 нм, у  $\text{Pr}^{3+}$  – 0.099 нм, у  $\text{Nd}^{3+}$  – 0.098 нм ([Гринвуд, Эрншо, 2008](#)). Масштабное замещение  $\text{Ca}^{2+}$  лантанидами вредит развитию растений ([Brown et al., 1990](#); [Hong et al., 2002](#)).

Конкуренция с железом и фосфором обусловлена близкой растворимостью  $\text{FePO}_4$  ( $1.3 \times 10^{-22}$ ), а  $\text{LaPO}_4$  ( $3.7 \times 10^{-23}$ ) (Tyler, Olsson, 2001). В результате накопление La в тканях растений влияет на содержание в них фосфора и железа (Tyler, Olsson, 2001).

Лантан при низкой дозе регулирует содержание активаторов развития растений: энзимов и гормонов (Brown et al., 1990; Tyler, Olsson, 2001).

Небольшие количества лантанидов способствуют продукции биомассы и росту сосудистых растений (Муравин, 2009; Wahid et al., 2000). В работе (Turra et al., 2015) изучали действие разных доз хлорида лантана на семена лимона. В компост добавляли 0.037, 0.075, 0.150 и 0.300% La по массе. Прирост массы растений через 3 недели отмечали только после внесения минимальной дозы лантана, более высокие дозы La действовали как ингибиторы.

Смешанные Ln-удобрения уже 40 лет применяют в китайском сельском хозяйстве для улучшения питания растений (Pang et al., 2002; Xu et al., 2002; Tyler, 2004). Широкое использование лантанидов в земледелии связано с тем, что Китай занимает первое место в мире по добыче лантанидов. Обычные дозы лантанидов не превышают 0.23 кг/га в год (Xu et al., 2002). Их вносят в растворимой форме в виде нитратов, хлоридов или смеси аминокислот. В 1995 г. объем производимых Ln-удобрений способен был покрыть площадь 16–20 млн. га (Pang et al., 2002).

В Китае лантаниды вносят ежегодно путем опудривания семян или внекорневой подкормки. Прямое внесение в почву дает слабый (или нулевой) результат и не рекомендуется. В тяжелых почвах внесенные лантаниды быстро закрепляются твердой фазой и становятся недоступными растениям. В легких почвах неусвоенные лантаниды вымываются и способны загрязнять почвенно-грунтовые воды.

Хотя в лаборатории при умеренной концентрации La в растворе часто фиксируют повышение урожайности культур, но при переносе опытов в поле положительного эффекта не отмечают. Такая ситуация отмечена в ультисоле и рисовнике (Китай) с высокой сорбционной емкостью: основная доля La сорбировалась. Когда же дозу лантана резко повышали (свыше 10 мг La/кг) урожайность растений снижалась (Xie et al., 2001). Это показывает на трудности установления оптимальных доз Ln в почве.

Лабораторные исследования эффективности Ln-микроудобрений проводят в Бурятии ([Абашева и др., 2003, 2005](#); [Маладаев, 2007](#); [Кожевникова и др. 2009](#)). Ученые используют сульфаты лантанидов и цеолиты, насыщенные лантанидами. В отличие от практики, существующей в Китае, в Бурятии в лабораторных опытах вносят Ln в почву, обедненную подвижными формами. Обнаружено изменение (хотя и незначительное) различных биохимических показателей. Наиболее заметный эффект – усиление биологической активности почвы, что отражается в минерализации органического вещества. В результате ускоряется разложение целлюлозы и меняется азотный режим почвы за счет активизации нитрификации и нитратонакопления. Вероятно, благодаря улучшению азотного питания в опытах с внесением La и Nd отмечают прирост урожайности: кукурузы на 11–16%, гороха на 24–29%.

После внекорневой подкормки листья поглощают лантаниды, которые способны перемещаться к корню ([Xu et al., 2002](#)). Степень концентрации различается в разных частях растений и индивидуальна для разных Ln. Поступление в растения паприки было одинаковым для легких и тяжелых Ln, но в корнях риса концентрация легких на 1–2 порядка выше, чем тяжелых лантанидов ([Cao et al., 2000](#)).

В вегетационном опыте внекорневая подкормка  $\text{La}^{3+}$  увеличила массу корней риса при дозах 0.05–0.75 мг/л, а массу зерна – при дозах 0.05–6 мг/л ([Xie et al., 2002](#)).

В гидропонике использование раствора 0.09 мг  $\text{La}^{3+}/\text{л}$  увеличило рост корней кукурузы на 36%, концентрация 0.026 мг  $\text{La}^{3+}/\text{кг}$  увеличила рост корней фасоли на 21% ([Diatloff et al., 1995c](#)). Использование раствора 0.088 мг  $\text{Ce}^{3+}/\text{л}$  увеличило длину корней кукурузы вдвое ([Diatloff et al., 1995b](#)).

Очень важно наблюдение, что  $\text{Ce}^{3+}$  положительно влиял на содержание хлорофилла в листьях шпината ([Hong et al., 2002](#)). Известно, что внесением элементов с переменной валентностью Fe, Mn (как и Ce) устраняют хлороз растений на карбонатных почвах. Поэтому желателен изучать состав почв, на которых церий повышает содержание хлорофилла в растениях. Если подтвердится, что цериевая обработка устраняет хлороз на карбонатных почвах, то это позволит более осмысленно применять Ln-удобрения.

Напротив, остальные лантаниды (с постоянной валентностью) затрудняют синтез хлорофилла ([Bakou et al., 1992](#); [Ono, 2000](#)).

## ВЫВОДЫ

1. Несмотря на сходство лантанидов, у них имеются важные различия, влияющие на их агрономическое использование. У церия и европия переменная валентность, они реагируют на изменение редокс-условий среды. Обнаружен “тетрад эффект”, свидетельствующий о периодическом изменении свойств лантанидов.

Установлена биологическая активность лантанидов. Они взаимодействуют с белками, связывающими Са, активизируют биологический цикл азота. Железооксилирующие хемолитотрофные бактерии *Gallionella ferruginea* аккумулируют лантаниды в количествах, в тысячи раз превышающих их содержание в почвах.

Установлено физиологическое действие лантанидов на растения. Отдельные части сосудистых растений в разной степени накапливают лантаниды, различие достигает 100-кратного уровня. Во многих растениях уменьшение накопления лантанидов идет в таком порядке: корни > листья > стебли > зерно/плоды. Концентрации лантанидов (например, папоротники) способствуют их накоплению в гумусовом горизонте почв.

2. Многие литогенные Ln-минералы в почвах неустойчивы. На их растворение влияют активные формы органического вещества. В кислой среде фосфаты и карбонаты лантанидов менее устойчивы, чем Ln-содержащие оксиды. Различная растворимость Ln-минералов определяет содержание лантанидов в почвах разных регионов. На растворение Ln-минералов влияют происхождение и возраст почвы, климатические условия, антропогенное воздействие, а также степень обогащенности почвы разными лантанидами, заряд их частиц в растворе, рН,  $E_h$ , степень гидроморфности почвы, состав первичных Ln-минералов. Наиболее активно растворение идет в почвах гумидных регионов. Доступность растениям определяется составом фаз-носителей лантанидов. Для большинства лантанидов – это фосфаты, для церия – оксид церианит. В тропических почвах (окисолях и латеритах) исходное литогенное минералогическое разнообразие лантанидов часто сменяется однообразием педогенным.

3. В Китае широко применяют лантанидсодержащие удобрения в виде опудривания семян и внекорневой подкормки в почвах с дефицитом лантанидов – с низким валовым содержанием и/или с низкой их доступностью. Это особенно полезно для растений, испытывающих цериевый хлороз в карбонатных почвах.

Хотя в лаборатории при умеренной концентрации Ln в растворе часто фиксируют повышение урожайности культур, но при внесении лантанидов в почвы положительный эффект бывает не всегда. В почвах с высокой сорбционной емкостью основная доля Ln сорбируется, резкое же повышение доз снижает урожайность растений.

Легкие лантаниды обладают физическим и химическим сродством с  $\text{Ca}^{2+}$ , масштабное замещение  $\text{Ca}^{2+}$  лантанидами вредит развитию растений. Высокие дозы лантанидов негативно влияют на биохимические процессы в растениях. Конкуренция с железом и фосфором обусловлена близкой растворимостью фосфатов железа и лантана: накопление La в тканях растений влияет на содержание в них P и Fe.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абашеева Н.Е., Инешина Е.Г., Меркушева М.Г., Кожевникова Н.М., Митыпов Б.Б.* [Влияние лантансодержащих микроудобрений на биологическую активность каштановой почвы](#) // *Агрохимия*. 2003. № 8. С. 39–44.
2. *Абашеева Н.Е., Кожевникова Н.М., Меркушева М.Г., Убугунов Л.Л., Маладаев А.А., Солдатова З.А.* [Влияние лантана и неодима на нитрификационную способность почвы, урожай кукурузы и гороха](#) // *Агрохимия*. 2005. № 2. С. 55–60.
3. *Водяницкий Ю.Н.* [Геохимическое фракционирование лантанидов в почвах и горных породах \(обзор литературы\)](#) // *Почвоведение*. 2012. № 1. С. 69–81.
4. *Гринвуд Н., Эрншо А.* [Химия элементов](#). М.: Бином, 2008. Т. 1. 607 с. Т. 2. 670 с.
5. *Кожевникова Н.М., Ермакова Е.П.* [Влияние сульфата самария на продуктивность гороха и овощных культур, подвижность самария в каштановой почве и его накопление растениями](#) // *Агрохимия*. 2009. № 6. С. 52–55.
6. *Маладаев А.А.* [Влияние лантана на биологическую активность почв, урожай и качество растений](#). Автореф. дис. ... к. б. н. Улан-Удэ, 2007. 19 с.
7. *Муравин Э.А., Титова В.И.* *Агрохимия*. М.: КолосС, 2009. 462 с.

8. *Переломов Л.В.* [Взаимодействие редкоземельных элементов с биотическими и абиотическими компонентами почв](#) // *Агрохимия*. 2007. № 11. С. 85–96.
9. *Akagi T., Masuda A.* [A simple thermodynamic interpretation of Ce anomaly](#) // *Geochem. J.* 1998. V. 32. P. 301–314.
10. *Anderson C.R., Pederson K.* [In situ growth of \*Gallionella\* biofilms and partitioning of lanthanides and actinides between biological material and ferric oxyhydroxides](#) // *Geobiology*. 2003. V. 1. P. 169–178.
11. *Andres Y., Thouand G., Boualam M., Mergey M.* [Factors influencing the biosorption of gadolinium by micro-organisms and its mobilization from sand](#) // *Appl. Microbiol. Biot.* 2000. V. 54. P. 262–267.
12. *Astrom M., Corin N.* [Distribution of rare elements in anionic, cationic and particulate fractions in boreal humus-rich streams affected by acid sulfate soils](#) // *Water Res.* 2003. V. 37. P. 273–280.
13. *Bakou A., Buser C., Dandoulafis G., Brudvig G., Ghaotakis D.F.* Calcium binding sites of photosystem II as probed by lanthanides // *Biochem. Biophys. Acta*. 1992. V. 1099. P. 67–77.
14. *Bibak A., Sturup L., Knudsen L., Gundersen V.* Concentration of 63 elements in cabbage and sprouts in Denmark // *Commun. Soil Sci. Plan. J.* 1999. V. 30. P. 2409–2418.
15. *Brantley S.L., Liermann L., Bau M., Wu S.* [Uptake of trace elements and rare earth elements from hornblende by soil bacterium](#) // *Geomicrobiol. J.* 2001. V. 18. P. 37–61.
16. *Braun J.J., Pagel M., Herbillon A., Rosin C.* [Mobilization and redistribution of REEs and thorium in a syenitic lateritic profile – a mass-balance study](#) // *Geochim. Cosmohim. Acta*. 1993. V. 57. P. 4419–4434.
17. *Braun J.J., Pagel M., Muller J.P., Bilong P., Michaud A., Guillet B.* Cerium anomalies in lateritic profiles // *Geochim. Cosmohim. Acta*. 1990. V. 51. P. 597–605.
18. *Braun J.J., Viers J., Dupre B., Polve M., Ndam J., Muller J.* [Solid/liquid REE fractionation in the lateritic system of Goyoum, East Cameroon: Implication for the present dynamics of the soil covers of the humid tropical regions](#) // *Geochim. Cosmohim. Acta*. 1998. V. 62. P. 273–299.
19. *Brown P.H., Rathjen A.H., Graham R.D., Tride D.E.* Rare earth elements in biological system // *Handbook on the physics and chemistry of rare earth*. Elsevier Sci. Pub. Amsterdam. 1990. V. 13.
20. *Cao X.D., Chen Y., Gu Z.M., Wang X.R.* Determination of trace rare earth elements in plant and soil by inductively coupled plasma mass spectrometry // *Int. J. Environ. An. Ch.* 2000. V. 76. P. 295–309.
21. *Cao X.D., Chen Y., Wang X.R., Deng X.H.* [Effect of redox potential and pH value on the release of rare elements from the soil](#) // *Ghemosphere*. 2001. V. 44. P. 655–661.

22. *Dia A., Gruau G., Olivie-Lauquet G., Riou C., Molenat J., Curmi P.* [The distribution of rare earth elements in groundwater: Assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles](#) // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2000. V. 64. P. 4231–4151.
23. *Diatloff E., Smirh F.W., Asher C.J.* Rare-earth elements and plant growth. 2. Responses of corn and mungbean to low concentrations of lanthanum in dilute, continuously flowing nutrient solutions // *J. Plant Nutr.* 1995a. V. 18. P. 1977–1989.
24. *Diatloff E., Smirh F.W., Asher C.J.* Rare-earth elements and plant growth. 3. Responses of corn and mungbean to low concentrations of cerium in dilute, continuously flowing nutrient solutions // *J. Plant Nutr.* 1995b. V. 18. P. 1991–2003.
25. *Diatloff E., Smirh F.W., Asher C.J.* Rare-earth elements and plant growth. 1. Effects of lanthanum and cerium on root elongation of corn and mungbean // *J. Plant Nutr.* 1995c. V. 18. P. 1963–1976.
26. *Elderfield H., Upstillgoddard R., Sholkovitz E.R.* The rare-earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1990. V. 54. P. 971–991.
27. *Esser K.B., Bockheim J.G., Helmke P.A.* Trace element distribution in soils formed in the Indian Dunes, USA // *Soil Sci.* 1991. V. 152. P. 340–350.
28. *Furie B., Eastlake F., Schechter A.N., Anfinsen C.B.* The interaction of the lanthanide ions with staphylococcal nuclease // *J. Biol. Chem.* 1973. V. 248. P. 5821–5825.
29. *Goldstein S.J., Jacobsen S.B.* Rare-earth elements in river waters // *Earth Planet Sci. Lett.* 1988. V. 89. P. 35–47.
30. *Hong F.S., Wang L., Meng X.X., Wei Z., Zhao G.W.* The effect of cerium(III) on the chlorophyll formation in spinach // *Biol. Trace Elem. Res.* 2002. V. 89. P. 263–276.
31. *Ishikawa S., Wagatsuma T., Ikarashi T.* Comparative toxicity of  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ , and  $\text{La}^{3+}$  to root tip cells differing in tolerance to high  $\text{Al}^{3+}$  in terms of ionic potentials of dehydrated trivalent cations // *Soil Sci. Plant Nutr.* 1996. V. 42. P. 613–625.
32. *Kelley C., Curtis A.J., Uno J.K., Berman C.L.* [Spectroscopic studies of the interaction of Eu\(III\) with roots of water hyacinth](#) // *Water Air Soil Poll.* 2000. V. 119. P. 171–176.
33. *Kelley C., Mielke R.E., Dimaquido D., Curtis A.J., Dewitt J.G.* [Adsorption of Eu\(III\) onto roots of water hyacinth](#) // *Environ. Sci. Technol.* 1999. V. 33. P. 1439–1443.
34. *Li F., Shan X., Zhang T., Zhang S.* [Evaluation of plant availability of rare elements in soils by chemical fractionation and multiple regression analysis](#) // *Environ. Poll.* 1998. V. 102. P. 269–277.

35. *Market B., Li Z.D.* Natural background concentrations of rare-earth elements in a forest ecosystem // *Sci. Total Environ.* 1991. V. 103. P. 27–35.
36. *Minarik L., Zigova A., Bendl J., Skrivan P., Štastný M.* The behavior of rare elements and Y during the rock weathering and soil formation in the Ricany granite massif, Central Bohemia // *Sci. Total Environ. J.* 1998. V. 215. P. 101–111.
37. *Nagao S., Rao R.R., Killely R.W.D., Young J.L.* Migration behavior of Eu(III) in sandy soil in the presence of dissolved organic materials // *Radiochim. Acta.* 1998. V. 82. P. 205–211.
38. *Neal C., Jarvie H.P., Whinton B.A., Gemmill J.* The water quality of River Wear, north-east England // *Sci. Total Environ.* 2000. V. 251/252. P. 153–172.
39. *Ono T.* [Effects of lanthanide substitution at Ca<sup>2+</sup>-site on properties of the oxygen evolving center of photosystem II](#) // *J. Inorg. Biochem.* 2000. V. 82. P. 85–91.
40. *Ozaki T., Ambe S., Enomoto S., Minai Y., Yoshida S., Makide Y.* [Multitracer study of the uptake mechanism of yttrium and rare elements by autumn fern](#) // *Radiochim. Acta.* 2002. V. 90. P. 303–307.
41. *Pang X., Li D.C., Peng A.* [Application of rare earth elements in the agriculture of China and its environmental behavior in soil](#) // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2002. V. 9. P. 143–148.
42. *Price R.C., Gray C.M., Wilson R.E., Fray F.A., Tayler S.R.* [The effects of weathering of rare element, Y and Ba abundances in Tertiary basalts from southeastern Australia](#) // *Ghem. Geol.* 1991. V. 93. P. 245–265.
43. *Quiquamoix H., Ratcliffe R.G., Ratkovic S., Vucinic Z.* [Proton and phosphorus-31 NMR investigation of gadolinium uptake in maize roots](#) // *J. Inorg. Biochem.* 1990. V. 38. P. 265–276.
44. *Sheppard S.C., Grant C.A., Drury C.F.* Trace elements in Ontario soils – mobility, concentration profiles, and evidence of non-point-source pollution // *Can. J. Soil Sci.* 2009. V. 89. P. 489–499.
45. *Sonke J.E., Salters V.J.M.* [Lanthanide-humic substances complexation. I. Experimental evidence for a lanthanide contraction effect](#) // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2006. V. 70. P. 1495–1506.
46. *Taunton A.E., Welch S.A., Banfield J.F.* [Geomicrobial controls on light rare element, Y and Ba distributions during granite weathering and soil formation](#) // *J. Alloy Compd.* 2000a. V. 303. P. 30–36.
47. *Taunton A.E., Welch S.A., Banfield J.F.* [Microbial controls on phosphate and lanthanide distributions during granite weathering and soil formation](#) // *Ghem. Geol.* 2000. V. 169. P. 371–382.
48. *Tsuruta T.* Separation of rare elements by microorganisms // *J. Nucl. Radiochem* 2005. V. 6. P. 81–84.
49. *Turra C., Fernandes E.A.N., Bacchi M.A. et al.* Effects of lanthanum on citrus plant // *Int. J. New Tech. Res.* 2015. V. 1(7). P. 48–50.

50. Tyler G. Rare earth elements in soil and plant systems – A review // *Plant Soil*. 2004. V. 267. P. 191–206.
51. Tyler G. [Vertical distribution of maior, minor, and rare elements in Haplic Podzol](#) // *Ceoderma*. 2004a. V. 119. P. 277–290.
52. Tyler G., Olsson T. [Concentrations of 60 elements in the soil solution as related to soil acidity](#) // *Eur. J. Soil. Sci.* 2001. V. 52. P. 151–165.
53. Tyler G., Olsson T. [Conditions related to solubility of rare and minor elements in forest soil](#) // *Soil Sci.* 2002. V. 165. P. 594–601.
54. Tyler G., Olsson T. [Plant uptake of major and minor elements as influenced by soil acidity and liming](#) // *Plant Soil*. 2001a. V. 230. P. 307–321.
55. Wahid P.A., Valiathan M.S., Kamalan N.V., Eapen J.T., Vijayalakshmi S., Prabhu R.K., Mahalingam T.R. [Effect of rare earth elements on growth and nutrition of coconut palm and root competition for these elements between the palm and \*Calotropis gigantea\*](#) // *J. Plant Nutr.* 2000. V. 23. P. 329–338.
56. Wang L., Liang T. Effects of exogenous rare earth elements on phosphorus adsorption and desorption in differ types of soils // *Chemosphere*. 2014. V. 103. P. 148–155.
57. Wang L., Liang T., Kleinmann P.J.A., Cao H. An experimental study on using rare earth elements to trace phosphorus losses from nonpoint sources // *Chemosphere*. 2011. V. 85. P. 1075–1079.
58. Wang Y.Q., Sun J.X., Chen H.M., Guo F.Q. [Determination of the contents and distribution characteristics of REE in natural plants by NAA](#) // *J. Radioanal. Nucl.* 1997. V. 219. P. 99–103.
59. Wei Z.G., Yin M., Zhang X., Hong F.S., Li B. Tao Y., Zhao G.W., Yan C.H. [Rare earth elements in naturally grown fern \*Dicranopteris linears\* in relation to their variation in soils in South-Jiangxi region \(Southern China\)](#) // *Environ. Pollut.* 2001. V. 114. P. 345–355.
60. Wen B., Yuan D.A., Shan X.Q., Li F.L., Zhang S.Z. The influence of rare earth element fertilizer application on the distribution and bioaccumulation of rare earth elements in plants under field conditions // *Chem. Spec. Bioavailab.* 2001. V. 13. P. 39–48.
61. Wu Z.H., Luo J., Guo H.Y., Wang X.R., Yang C.S. Adsorption isotherms of lanthanum to soil constituents and effects of pH, EDTA and fulvic acid on adsorption of lanthanum onto goethite and humic acid // *Chem. Spec. Bioavailab.* 2001. V. 13. P. 75–81.
62. Xie Z.B., Zhu J.G., Chu H.Y., Zhang Y.L., Zheng Q., Ma H.L., Cao Z.H. [Effect of lanthanum on rice production, nutrient uptake, and distribution](#) // *J. Plant Nutr.* 2002. V. 25. P. 2315–2331.
63. Xie Z.B., Zhu J.G., Chu H.Y., Zheng Q., Zhang Y.L., Chao Z.H. Influence of exogenous lanthanum on fertility parameters of Red Soil and Paddy Soil // *J. Rare Earth*. 2001. V. 19. P. 229–232.

64. Xu X.K., Zhu W.Z., Wang Z.J., Witkamp G.J. [Distribution of rare earth and heavy metals in field-grown maize after application of rare earth-containing fertilizer](#) // Sci. Total Environ. 2002. V. 293. P. 97–105.

65. Zhu J.G., Chu H.Y., Xie Z.B., Yagi K. Effects of lanthanum on nitrification and ammonification in three Chinese soils // Nutr. Cycl. Agroecosyst. 2002. V. 63. P. 309–314.

## THE BIOGEOCHEMISTRY OF LANTANIDES IN SOILS

**Yu. N. Vodyanitskii<sup>1</sup>, O. B. Rogova<sup>2</sup>**

*<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University,  
Russia, 119991, Moscow, 1 Leninskiye Gory*

*<sup>2</sup>V.V. Dokuchaev Soil Science Institute,  
Russia, 119017, Moscow, Pyzhevskii 7, bld. 2*

The lithogenous minerals containing lanthanides (Ln) are unsustainable within the zone of hypergenesis. Their dilution impoverish soils in terms of lanthanides content, especially in humid regions. In conditions of neutral environmental pH in dry steppe zone, the lanthanides lose their mobility, and, hence, become unavailable for plants. The lanthanides are characterized by the high biochemical and biological activity. The physiologic impact of lanthanides on plants is set. The separate parts of vascular plants accumulate lanthanides in different degree. The difference may reach 100-fold level. For many plants the accumulation of lanthanides occurs at the reverse order: roots > leaves > stalks > grain/fruits. Lanthanides accumulators (such as brackens), promote their accumulation within the humus layer of soils. Fertilizers with lanthanides are widely implemented in China. They powder seeds and implement top dressing in soils with lanthanides deficit, i.e., with low bulk content and/or with low availability for plants. Although at moderate increasing of Ln concentration in solution, there is often observed the increasing of the crop yield in laboratory conditions. However, the implementation of lanthanides in the soil does not always give the positive effect. The main share of Ln in the soils with high sorption capacity is sorbed, and the increasing of doses leads to the decrease of the yield. The light lanthanides are characterized by physical and chemical properties equal to Ca<sup>2+</sup>. And the mass replacement of Ca<sup>2+</sup> by lanthanides harms the development of plants. The high doses of lanthanides have a negative impact on the biochemical processes in plants. The competition with iron and phosphorus is stipulated by the close solubility of iron and lanthanum phosphates: the accumulation of La in plants tissues affects the content of P and Fe within them.

*Keywords:* fertilizers, the mobility of elements, fractionation of lanthanides, crop yield.