

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

*На правах рукописи*

Агеева Елена Владимировна

**РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ И РАДИОАКТИВНЫЕ (Th, U) ЭЛЕМЕНТЫ В КОМПОНЕНТАХ  
ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ КАК ИНДИКАТОРЫ ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ  
ОБСТАНОВОК (НА ПРИМЕРЕ ТОМСКОЙ И КЕМЕРОВСКОЙ ОБЛАСТЕЙ)**

Специальность 1.6.21 – Геоэкология

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:  
доктор биологических наук,  
доцент Барановская Н. В.

Томск–2022

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ (Th, U) ЭЛЕМЕНТАХ.....	10
1.1 Распространенность редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов и области применения .....	13
1.2 Медико-биологические свойства редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов.....	15
2 ЗАКОНОМЕРНОСТИ НАКОПЛЕНИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ (Th, U) ЭЛЕМЕНТОВ В ГЕОСФЕРНЫХ ОБОЛОЧКАХ.....	19
2.1 Объекты литосферы .....	19
2.2 Объекты гидросферы .....	26
2.3 Атмосфера.....	30
2.4 Биосфера.....	33
2.4.1 Закономерности накопления в системе «почва-растение» .....	34
2.4.2 Особенности концентрирования в организме человека .....	38
3 МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ .....	41
3.1 Фактический материал исследования .....	41
3.2 Аналитические методы исследования.....	43
3.2.1 Инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА).....	44
3.2.2 Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС).....	44
3.3 Методика обработки результатов аналитических исследований.....	45
3.4 Эколого-геохимическая характеристика территории исследования .....	47
4 ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И СТАТИСТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ НАКОПЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ (Th, U) ЭЛЕМЕНТОВ В КОМПОНЕНТАХ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ.....	57
4.1 Особенности концентрирования редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов в системе «почва-лабазник вязолистный ( <i>Filipendula ulmaria (L) Maxim</i> )» на территории Томской и Кемеровской областей .....	68
4.2 Особенности концентрирования редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов в волосах человека на территории Томской и Кемеровской областей.....	83
5 РАЙОНИРОВАНИЕ ТЕРРИТОРИИ ТОМСКОЙ И КЕМЕРОВСКОЙ ОБЛАСТЕЙ ПО УРОВНЯМ СОДЕРЖАНИЯ И СООТНОШЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (Th, U) .....	89

6	ПРОЯВЛЕННОСТЬ СПЕЦИФИКИ ТЕХНОГЕНЕЗА В СОДЕРЖАНИИ И СООТНОШЕНИЯХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ (Th, U) ЭЛЕМЕНТОВ В ЖИВОМ ВЕЩЕСТВЕ.....	105
6.1	Элементный состав лабазника вязолистного ( <i>Filipendula ulmaria (L) Maxim</i> ) на территории с разной степенью природно-техногенной трансформации.....	106
6.2	Элементный состав волос человека на территории с природно-техногенными аномалиями .....	114
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	123
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	124

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Повышенное внимание к изучению редкоземельных (РЗЭ) и радиоактивных (Th, U) элементов в последние десятилетия связывают с вступлением современного мира в «эпоху нанотехнологий» (Барашков, 2011), характерной чертой которой является их всестороннее применение (Brioschi, 2012; Gwenzl et al., 2018; Balaram, 2019). Активное вовлечение РЗЭ в деятельность человека становится основным фактором, влияющим на их глобальный цикл (Hedrick, 1995). В настоящее время накоплено достаточно информации о физических и химических свойствах (Гавриленко, Сахоненок, 1986; Иванов, 1997; Титаева, 2000; Cotton, 2006; Щербаков и др., 2016; Отмахов и др., 2017), кристаллохимии и минералогии РЗЭ (Семенов, 1963; Геохимия, минералогия..., 1964; Минеев, 1969; Минеев, 1974; Солодов и др., 1987). Особенности электронного строения РЗЭ подтверждают целесообразность их разделения на подгруппы. Так, согласно Минееву (1974), их делят на легкие (ЛРЗЭ: La – Nd), средние (СРЗЭ: Sm – Ho) и тяжелые (ТРЗЭ: Er – Lu). Поведение РЗЭ достаточно хорошо изучено в эндогенных и экзогенных процессах (Евсеева, Перельман, 1962; Семенов, Холодов, 1966; Хэскин, 1968; Минеев, 1974; Балашов, 1976; Арбузов и др., 2000), установлена их индикаторная роль (Дубинин, 2006; Вах, 2012; Барановская и др., 2015 и др.), а также выявлены отдельные аспекты токсикологии РЗЭ (Балабуха, 1958; Щербаков и др., 2016; Вредные химические..., 1988; Ma et al., 2016; Rim, 2016; Щербаков и др., 2016; Lourenço et al., 2017; Adeel et al., 2019; Кожевникова, 2012; Котельникова, 2019 и др.). При этом остаются недостаточно изученными некоторые аспекты поведения редкоземельных и радиоактивных элементов в живом веществе биосферы, а также особенности их накопления в компонентах природной среды на локальных территориях.

Первые количественные определения РЗЭ, Th и U в живых организмах относятся к началу прошлого столетия (работы Виноградова А. П. (1932), Хоффмана Дж. (1942, 1943) и ряда других авторов). Имеется достаточно много зарубежных исследований, затрагивающих вопросы их накопления и распределения в объектах живой природы (Jowsey et al., 1958; Vocaturo et al., 1983; Boulyga et al., 1999; Anke et al., 2009; Zhuk, Kist, 1995; Zaichick et al., 2011; Dołęgowska, Migaszewski, 2013; Bosco-Santos et al., 2017; Wei et al., 2013; Meryem et al., 2016; Zhuang et al., 2017a; Zhuang et al., 2017b и др.). Из современных исследований следует отметить труды ученых Сибири и Востока, рассматривающих особенности концентрирования РЗЭ, Th и U в объектах живой и неживой природы (Рихванов, 1997, 2009; Архангельский, Рихванов, 2001; Арбузов, 2000, 2005; Жмодик и др., 1991; Москвитина, Кохонов, 2002; Kuranova et al., 2005; Киселева, 2007; Арбузов, Рихванов, 2011; Страховенко, 2011; Маликова, Страховенко, 2011; Tsoy, 2014; Восель, 2015; Барановская и др., 2015; Рудмин, Бушманов, 2015; Panichev, 2015; Panichev et al., 2016; Panichev et al., 2021; Щербаков и др., 2016; Радомская и др., 2017; Радомская и др., 2018; Гусева,

2018; Юсупов и др., 2019; Yusupov et al., 2020 и др.). Большая часть публикаций посвящена особенностям накопления отдельных РЗЭ, Th и U, в то время как рассматривать данные элементы стоит вместе из-за их значительного геохимического сродства, обусловленного величиной их ионных радиусов, а также кислотно-щелочными свойствами (Гринвуд, Эрншо, 2008) и, как следствие, возможного изоморфизма между собой (Солодов и др., 1987; Титаева, 2000; Арбузов, Рихванов, 2011; Барановская и др., 2015).

Томская и Кемеровская области представляют особый интерес вследствие присутствия потенциальных источников поступления РЗЭ, Th и U в живые организмы. Вовлечение данных элементов в трофические цепи может быть обусловлено наличием обогащенных ими угольных залежей Сибири (Юдович и др., 2004; Арбузов, 2005; Арбузов, Рихванов, 2009) и широко распространенных месторождений циркон-ильменитовых песков (Рихванов и др., 2001). Так же редкоземельные элементы обнаружены в нефти (Готтих и др., 2012). При этом отмечается значительная дифференцированность распределения редкоземельных элементов, обусловленная влиянием глубинных флюидов (Винокуров, Готтих и др., 2010; Пунанова, 2017). По данным некоторых исследований на изменение миграции и концентрирования данных элементов влияют и техногенные источники, в частности расположенные в пределах Северного промышленного узла г. Томска: объекты ядерно-топливного цикла – Сибирский химический комбинат (СХК), нефтехимической отрасли – ООО «Томскнефтехим» («Сибур») и другие (Экология северного..., 1994; Эколого-геохимические..., 2006; Рихванов, 2009; Барановская и др., 2015).

Таким образом, неоднозначное поведение в объектах живой природы и высокая индикаторная роль содержаний и соотношений РЗЭ, Th и U на локальных территориях с природно-техногенными геохимическими аномалиями обуславливает актуальность их изучения.

**Целью работы** является установление закономерностей накопления и распределения редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов и их соотношений в живых организмах и среде их обитания в различных эколого-геохимических обстановках территорий Томской и Кемеровской областей.

#### **Задачи исследований:**

- Проанализировать имеющиеся данные о концентрировании редкоземельных элементов, Th и U объектами неживой и живой природы и провести их обобщение;
- Определить количественное содержание редкоземельных элементов, Th и U в компонентах природной среды (почва, лабазник вязолистный (*Filipendula ulmaria* (L) Maxim), биосубстраты человека) на территории Томской и Кемеровской областей, провести сравнительный анализ полученных результатов;

□ Выявить особенности накопления и распределения редкоземельных элементов, Th и U в компонентах природной среды на территории Томской и Кемеровской областей и провести районирование территории;

□ Выявить индикаторную роль содержания и соотношения редкоземельных элементов, Th и U в живом веществе в условиях природных и техногенных обстановок.

#### **Основные защищаемые положения:**

1. На территории Томской и Кемеровской областей определены диапазоны содержаний 14 РЗЭ, Th и U в компонентах природной среды (система «почва-лабазник вязолистный (*Filipendula ulmaria (L) Maxim*)» и волосы человека). Установлено увеличение концентрации тяжелой подгруппы РЗЭ и U в волосах жителей Кемеровской области.

2. Районирование территорий Томской и Кемеровской областей по содержанию РЗЭ, Th и U в компонентах природной среды (почва, солевые отложения природных пресных вод (накись), лабазник вязолистный (*Filipendula ulmaria (L) Maxim*), биосубстраты человека) позволяет выделить локальные группы районов с индикаторным спектром:

I группа – **Sm, Ce, Th, Eu;**

II группа – **Sm, Yb;**

III группа – **La, U, Yb, Lu, Th;**

IV группа – **U, Th, Ho, Tb, Gd.**

3. Индикаторами природно-техногенных условий территорий Томской и Кемеровской областей являются содержания и соотношения РЗЭ, Th и U в волосах человека и лабазнике вязолистном (*Filipendula ulmaria (L) Maxim*). Это выражается в ретроспективном изменении состава в районах размещения предприятий ядерно-топливного цикла, наличии аномалии Eu в нефтегазодобывающих районах, концентрировании Th, U и подгруппы лёгких РЗЭ в угледобывающих районах, вариативности отношений легких к тяжелым РЗЭ в горнодобывающих районах.

**Фактический материал и методы исследования.** В основу работы положены результаты проведенных исследований автором лично, а также совместно с сотрудниками отделения геологии (ранее – кафедры геоэкологии и геохимии) Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

В рамках работы проведено обобщение 1277 проб по содержанию редкоземельных элементов, Th и U в объектах живой и неживой природы в сравнении с литературными данными. При личном участии автора на территории Томской и Кемеровской областей отобрано и проанализировано 323 пробы, включающих почву, лабазник вязолистный (*Filipendula ulmaria (L) Maxim*) и волосы человека.

Количественное определение химических элементов проводилось с использованием инструментального нейтронно-активационный анализа (ИНАА) на базе исследовательского ядерного реактора ИРТ-Т в ядерно-геохимической лаборатории (ЯГЛ) Национального исследовательского Томского политехнического университета (с.н.с. Судыко А.Ф., Богутская Л.В.) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) в аккредитованной проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Инженерной школы природных ресурсов, ТПУ (к.г.-м.н. Хвощевская А. А., Куровская В. В) и аналитическом центре ООО «Химико-аналитический центр «Плазма», г. Томск (Федюнина Н.В.).

**Достоверность защищаемых положений** обеспечена статистически значимым количеством проб, которые были проанализированы современными высокочувствительными аналитическими методами (ИНАА, ИСП-МС) в аккредитованных лабораториях по аттестованным методикам с выполнением контрольных определений 5–10% проб изученных сред, а также глубиной проработкой фактического материала с применением современных методов статистической обработки и литературы по теме исследования.

**Научная новизна.** Впервые обобщены и выявлены закономерности содержания редкоземельных элементов, Th и U в объектах живой природы в их взаимосвязи с окружающей средой. Впервые проведено районирование территории Томской и Кемеровской областей по показателям частоты встречаемости статистически значимых аномальных содержаний. Получены новые данные по диапазонам содержаний всей группы редкоземельных элементов, за исключением прометия, за счет расширения спектра определяемых элементов в компонентах природной среды (почве, растениях, биосубстратах человека) посредством проведения ИСП-МС, на территории Кемеровской и Томской областей. Выявлена специфика соотношений РЗЭ, Th и U на территориях с природно-техногенными геохимическими аномалиями и установлены индикаторные показатели эколого-геохимических условий.

**Практическая значимость.** Получены диапазоны содержаний для 14 редкоземельных элементов, Th и U в объектах живой и неживой природы на территориях с разными эколого-геохимическими обстановками. Выявленные особенности накопления и распределения РЗЭ, Th и U в компонентах природной среды позволяют дифференцировать изученные территории по специфике эколого-геохимических обстановок. Результаты исследований могут быть полезны природоохранным службам, геологоразведочным организациям.

Данные, полученные в ходе исследования, были использованы при подготовке практических занятий по курсу: «Геохимия, геохимический мониторинг окружающей среды» в отделении Геологии Инженерной школы природных ресурсов Томского политехнического университета для подготовки магистров по направлению «Экология и природопользование», а также использованы в курсе «Геохимия живого вещества».

**Апробация работы.** Результаты полученных исследований представлены на Всероссийских и Международных конференциях и симпозиумах: Международный научный симпозиум студентов и молодых ученых им. академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2013–2021), Международная конференция «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека» (Томск, 2016; 2021), Всероссийская конференция «Геохимия ландшафтов (к столетию А.И. Перельмана)» (Москва, 2016), Международная конференция «Экология России и сопредельных территорий» (Новосибирск, 2017), Всероссийская конференция с международным участием, посвящённая 60-летию Института геохимии СО РАН и 100-летию со дня рождения академика Л. В. Таусона (Иркутск, 2017), Международная школа-семинар «Биогеохимия химических элементов и соединений в природных средах» (Тюмень, 2018), Всероссийский симпозиум «Минералогия и геохимия ландшафтов горнорудных территорий» (Чита, 2018), Международный симпозиум «Биогеохимические инновации в условиях коррекции техногенеза биосферы» (Тирасполь, 2020).

**Публикации.** Основные научные результаты опубликованы в 10 научных статьях, включая 4 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, три из которых опубликованы в журнале, индексируемом в базах данных Scopus и Web of Science.

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 144 страницах, дополнена 64 рисунками и 22 таблицами. Работа содержит 6 глав, введение, заключение, список литературы содержит 257 источников. Во **введении** представлены актуальность исследований, определены цель и задачи, указаны научная новизна и практическая значимость, а также обозначен личный вклад автора и апробация работы. **В первой главе** рассматриваются общая характеристика РЗЭ, Th и U и их медико-биологические свойства. **Во второй главе** рассматриваются имеющиеся в литературе сведения о накоплении и распределении РЗЭ, Th и U в объектах живой и неживой природы. **В третьей главе** описываются методика отбора и подготовки проб, методы анализа, способы математической обработки данных и характеристика территории исследования. **Четвертая глава** посвящена общим закономерностям накопления и распределения РЗЭ, Th и U в живых объектах во взаимосвязи со средой обитания. **В пятой главе** рассматриваются закономерности накопления РЗЭ, Th и U в компонентах природной среды на территории природных районов Томской и Кемеровской областей. **В шестой главе** рассматриваются индикаторные показатели содержаний и соотношений РЗЭ, Th и U. В **заключении** представлены основные результаты по диссертационной работе.

**Личный вклад.** Автором выполнен отбор и анализ 323 проб, включающих почву, лабазник вязолистный (*Filipendula ulmaria* (L) Maxim) и волосы человека, проведена подготовка к ИНАА, ИСП-МС, проведено обобщение ранее полученных сотрудниками отделения и научным руководителем результатов, включающих материалы по волосам и крови человека, почве и



солевым отложениям природных пресных вод (накипь), тканям животных, общим количеством более тысяч проб. Автором проведена статистическая обработка всего объема данных, дана интерпретация полученных результатов и сформулированы защищаемые положения.

**Благодарности.** Автор выражает благодарность научному руководителю, доктору биологических наук, профессору отделения геологии Барановской Наталье Владимировне, за научное сопровождение, всестороннюю поддержку, понимание, мотивацию и помощь на всех этапах реализации работы. Особую благодарность автор выражает доктору геолого-минералогических наук, Рихванову Леониду Петровичу за ценные советы, рекомендации и всестороннюю помощь. Автор признателен за помощь всем сотрудникам бывшей кафедры ГЭГХ ТПУ. За ценные советы автор выражает отдельную признательность профессору, д.г.-м.н. Арбузову С.И., д.г.-м.н. Языкову Е.Г., к.г.-м.н. Соболеву И.С., к.г.-м.н. Соктоеву Б.Р. Автор благодарен за помощь в отборе проб растительного материала аспиранту ОГ ИШПР Горбатюк Е.А. и предоставленный для анализа материал органов и тканей млекопитающего (Свинья домашняя, *Sus Scrofa domesticus*) к.г.-м.н., Ph.D Беляновской А.И. Особую благодарность за проведение аналитических исследований с.н.с Судыко А.Ф. и Богутской Л.В., а также сотрудникам проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии ИШПР и лично к.г.-м.н. Хвацевской А.А. Автор благодарен сотрудникам ГЕОХИ РАН и лично Ермакову В. В. за поддержку и помощь, оказанную при проведении стажировки в Лабораторию биогеохимии окружающей среды «Биогел» и работе с архивом Вернадского В.И. и Виноградова А.П. Автор признателен сотрудникам ТИГ ДВО РАН и ДВГИ ДВО РАН за ценные советы и рекомендации.

Диссертационная работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-35-90061 «Проявленность техногенных объектов в показателях содержания и соотношения редкоземельных и радиоактивных элементов в компонентах природной среды территории Томской и Кемеровской областей» (2019), РФФИ в рамках проекта № 20-64-47021 «Влияние литолого-геохимической специфики горных ландшафтов Сибири и Дальнего Востока на формирование элементного состава организма млекопитающих» (2020), Фонда Михаила Прохорова в рамках конкурса «Академическая мобильность» (2017 г.).

# 1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ (Th, U) ЭЛЕМЕНТАХ

Согласно IUPAC (Международный союз теоретической и прикладной химии), к редкоземельным элементам (РЗЭ, в англоязычной литературе REE) относят элементы 3 группы: лантаноиды с атомным номером 57 (La) – 71 (Lu). Ближайшими аналогами РЗЭ являются Y ( $Z=39$ ) и Sc ( $Z=21$ ). К естественным радиоактивным элементам относятся Th ( $Z=90$ ) и U ( $Z=92$ ), расположенные в 4 и 6 группе периодической системы соответственно (рисунок 1.1).

Средние РЗЭ

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Рисунок 1.1 Положение редкоземельных элементов, Th и U в периодической системе химических элементов (Семенов, 1963)

За исключением Ce ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ) и Eu ( $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ), РЗЭ имеют степень окисления  $3+$ , а их ионные радиусы уменьшаются с увеличением атомного номера от 103 мкм у  $\text{La}^{3+}$  до 86 мкм у  $\text{Lu}^{3+}$  («Лантаноидное сжатие»). Элементы с большими ионными радиусами, как правило, не могут легко заменить основные катионы в породообразующих минералах, чем их эквиваленты с меньшими ионными радиусами. Однако РЗЭ очень совместимы во многих акцессорных минералах, включая монацит  $\text{CePO}_4$ , ксенотим  $\text{YPO}_4$ , которые формируются из магматического расплава на заключительных этапах кристаллизации магмы (Hanchar, Westrenen, 2007).

Различие лантаноидов в основном объясняется накоплением в щелочно-ультраосновных комплексах редких земель с более высокой основностью (от лантана до неодима); а в щелочных гранитоидах – лантаноидов со значительно меньшей основностью: самарий, гадолиний, диспрозий и др. Различной основностью этих элементов объясняется и различие в характере распределения редких земель в породообразующих и акцессорных минералах разнообразных

гипогенных и гипергенных пород. В природе лантаноиды не образуют сульфидов, селенидов и теллуридов, но широко встречаются в виде фосфатов, карбонатов, сульфатов, силикатов, титано-тантало-ниобатов, фторидов (Методические рекомендации..., 1991).

Схема распределения РЗЭ в неживых объектах отражает правило Оддо-Гаркинса: элементы с четным порядковым номером имеют более высокие концентрации, чем элементы с нечетным порядковым номером (рисунок 1.2), и дополнительно характеризуются большим количеством изотопов, например, Yb ( $Z = 70$ ) имеет семь изотопов по сравнению с Tm ( $Z = 69$ ), который имеет только один изотоп (Oddo, 1914; Harkins, 1917). Эти свойства являются основой для разделения РЗЭ на два подсемейства: восемь легких РЗЭ (цериевое) от La до Gd и семь тяжелых РЗЭ (тербиевое) Tb-Lu. Эти подсемейства отличаются по кинетике прохождения через живой организм, обусловленное более сильными щелочными свойствами гидроксидов легких по сравнению с тяжелыми. При этом это отличие может достигать 40%. (Барашков, 2011). Ряд ученых также выделяют третью группу, частично перекрывающую ЛРЗЭ и ТРЗЭ: среднюю группу (СРЗЭ), которая включает Sm-Ho (рисунок 1.1) (Солодов и др., 1987; Семенов, 1963; Минеев, 1974).

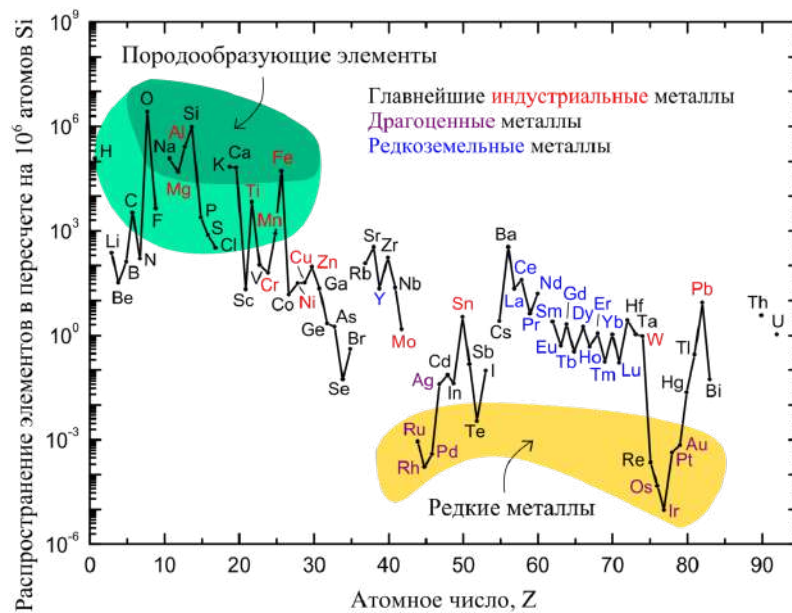


Рисунок 1.2 Содержание химических элементов в верхней континентальной коре в зависимости от атомного номера (Haxel, 2005)

Чтобы устранить характерное для РЗЭ распределение и идентифицировать отдельные аномалии РЗЭ, измеренные концентрации РЗЭ обычно нормализуются к различным эталонным образцам. Этот метод исключает любые вариации между четными и нечетными элементами и позволяет определять фракционирование РЗЭ в различных физико-химических условиях (Bau et al., 2018). Наиболее часто для нормализации используются хондриты (хондритовый метеорит C1)

(Boynnton, 1984); североамериканский сланец (NASC) (McLennan, 1989); пост-архейский австралийский сланец (PAAS) (McLennan, 1989). Также применяют и другие «сланцы»: мировой сланец (Piper, 1974), верхнюю континентальную кору (Taylor, McLennan, 1985) и глину с Русской платформы (Мигдисов и др., 1994). Хондриты, предположительно отражающие протопланетный материал, используются при изучении эндогенных процессов. Напротив, «сланцы» применяются для изучения процессов гипергенеза и в основном используются в исследованиях окружающей среды (Migaszewski, Gałuszka, 2015).

В исследованиях, касающихся эколого-геохимической специфики территорий, группа РЗЭ часто рассматривается совместно с радиоактивными элементами. К естественным радиоактивным элементам, являющимися наиболее изученными, относятся U и Th. Наиболее близки по геохимическим свойствам к РЗЭ  $U^{4+}$  и  $Th^{4+}$ : величине их ионных радиусов и кислотно-щелочным свойствам (рисунок 1.3). Это обуславливает изоморфизм данных элементов между собой:  $U^{4+}$  тяготеет к ТРЗЭ,  $Th^{4+}$  – ЛРЗЭ, что имеет большое значения для их поведения в объектах живой и неживой природы (Титаева, 2000; Арбузов, Рихванов, 2011; Барановская и др., 2015). U встречается в двух степенях окисления: 4+ и 6+, а Th – 4+. При этом U со степенью окисления 4+, очень неподвижен, и поэтому не мигрирует от того места, где он находится (Евсеева, Перельман, 1962). В то время, как U со степенью окисления 6+, очень подвижен и легко растворяется в жидкостях (Australian Government. Geoscience Australia, 2009).

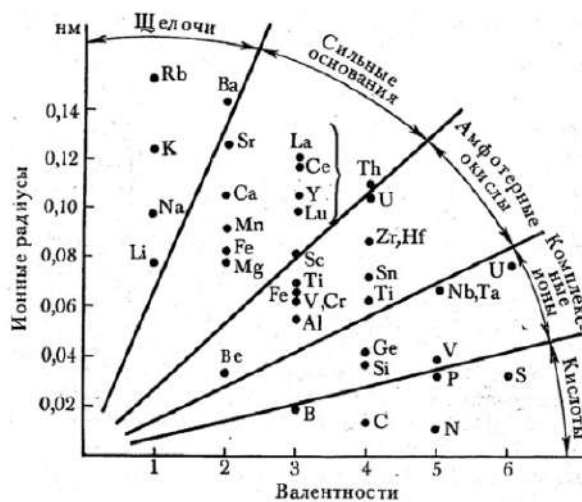


Рисунок 1.3 Химический характер элементов в зависимости от отношения валентности к радиусу иона (по Гольдшмидту с дополнениями Щербины (1972))

*Таким образом, физико-химические свойства РЗЭ, Th и U предполагают их совместное рассмотрение в работах, касающихся вопросов влияния эколого-геохимических условий среды на элементный состав живых организмов.*

## 1.1 Распространенность редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов и области применения

Рудные залежи РЗЭ довольно ограничены, но их распространенность довольно велика. Средняя концентрация РЗЭ в верхней части литосферы составляет 0,015%. Так, Се, по распространенности превышает Си и Рб. Другие РЗЭ, помимо Рм, более распространены, чем, Аг или Нг (Taylor, McLennan, 1985), а самые редкие из этой группы (Lu и Tm) превышают Cd и Se (Tyler, 2004). Наименее распространенный Lu, содержание которого в земной коре – 0,5 г/т, значимо выше Au (0,0031 г/т) (Nahel, 2005). Несмотря на высокие концентрации, РЗЭ не образуют экономически выгодных месторождений полезных ископаемых. На сегодняшний день крупнейшим производителем, а также экспортером РЗЭ в мире является Китай, занимая практически 100% рынка (Alonso et al., 2012). Крупнейшим по запасам и добыче в Китае является РЗЭ-Nb-Fe месторождение Баян Обо (автономный район Внутренней Монголии). Запасы РЗЭ в Китае составляют около 55 миллионов тонн напротив 110 миллионов тонн во всем остальном мире (United States Geological Survey, 2012).

Около 270 минералов содержат значительные количества лантаноидов. Из этого числа в 96% минералов РЗЭ преобладают Се (64 мг/кг), La (30 мг/кг), Nd (26 мг/кг) и Y (22 мг/кг). Менее 10 минералов имеют экономическую ценность. К ним относятся: бастнезит  $\text{PZЭCO}_3(\text{F,OH})$ , паризит  $\text{CaPZЭ}_2(\text{CO}_3)_3(\text{F,OH})_2$ , синхизит  $\text{CaPZЭ}(\text{CO}_3)_2(\text{F,OH})$ , Ва-РЗЭ фторкарбонаты  $\text{Ba}_x\text{PZЭ}_y(\text{CO}_3)_{x+y}\text{F}_y$ , монацит  $(\text{PZЭ,Th,Ca,Sr})(\text{P,Si,S})\text{O}_4$ , ксенотим  $(\text{PZЭ,Zr})(\text{P,Si})\text{O}_4$ , черчит  $\text{PZЭPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , фергусонит  $\text{PZЭNbO}_4$ , и лопарит  $(\text{Na,PZЭ,Ca})(\text{Ti,Nb})\text{O}_3$  (Migaszewski, Gałuszka, 2015).

Широко распространен в земной коре U, его незначительные количества обнаружены в разных породах, природных водах (включая морскую воду). Кларк U в литосфере составляет  $2,5 \cdot 10^{-4}\%$  (Виноградов, 1962). Он более распространен, чем Au, Pt, Ag, Bi, Hg, Cd и Sb и близок по распространенности к Sn, As и Mo. Наибольшее содержание U (до 50% от общего количества) наблюдается в таких минералах, как сфен, ортит, монацит, циркон, апатит, ильменит и другие (Sheppard, 1980). Широко распространен в природе Th, но в относительно небольших количествах. Кларк Th – в литосфере составляет  $1,3 \cdot 10^{-3}\%$  (Виноградов, 1962). Более распространен чем Sn, As, Mo и другие, близок к Be и Co. Связан Th с минералами редких элементов, такими как Ta и Nb, РЗЭ и U (Sheppard, 1980).

Повышенное внимание к исследованию редкоземельных (РЗЭ, в англоязычной литературе РЗЭ) и радиоактивных (Th, U) элементов в последние десятилетия существенно выросло в связи с наступлением «эпохи нанотехнологий» (Барашков, 2011), характерной чертой которой является их применение в передовых промышленных сферах (электроника, оптика, автомобилестроение

и другие), сельско-хозяйственной промышленности (удобрения и пестициды), медицине (магнитно-резонансная томография) и ряде других областей (Brioschi, 2012; Gwenzi et al., 2018; Balaram, 2019).

РЗЭ позволяют восстановить последовательность кристаллизации магматических пород. По истощению или обогащению легкими, или тяжелыми РЗЭ («фракционирование»), можно охарактеризовать происхождение магмы. Некоторые работы показывают, что РЗЭ могут использоваться для отслеживания процессов почвообразования, таких как декарбонизация, выщелачивание, окислительно-восстановительные реакции (Laveuf, Cornu, 2009) или преимущественное изменение некоторых первичных минералов (Aubert et al., 2001).

РЗЭ используются в медицине из-за их антимикробных и антикоагулянтных свойств (Zhang et al., 2000), а также из-за их цитотоксичности и сродства к фосфатам. Редкоземельные элементы используются при исследовании злокачественных опухолей. Они способны накапливаться в поврежденных тканях. Например,  $Gd^{155}$  представляет собой радиоактивный изотоп, который может связываться с поврежденными биологическими клетками и впоследствии может быть обнаружен на МРТ (McDonald et al., 2015).

Специфические свойства РЗЭ объясняют их использование в промышленности (Brioschi, 2012):

- Использование, связанное с оптическими свойствами: конкретная структура электронного слоя приводит к поглощению и излучению монохроматических огней. Эта специфическая характеристика позволяет получать определенные цвета для стекол и керамики и регулировать цветовой баланс в фосфоресцирующих покрытиях (экранах, лампах с низкой энергией, диодах).

- Области применения, связанные с химическими и структурными свойствами: церий  $4+$  образует оксид  $CeO_x$  ( $x$  от 1,5 до 2). В восстановительной среде  $Ce^{4+}$  превращается в  $Ce^{3+}$  и выделяет кислород. Таким образом, оксид церия играет роль окислителя, который особенно используется в нефтепереработке для углеводородного катализа («крекинг»). Оксиды церия также используются в абразивах (оптическая промышленность).

- Применения, связанные с магнитными свойствами: редкоземельные элементы, обладают исключительными магнитными свойствами, их намагниченность насыщения намного выше, чем у Fe. Например, «Nd-магниты» представляют собой Nd-легированные ферритовые магниты, которые делают их очень мощными. Эти неодимовые магниты, например, используются в электродвигателях и генераторах (электрические и гибридные автомобили).

Кроме того, РЗЭ используются в сельском хозяйстве в качестве удобрения для улучшения роста и производства сельскохозяйственных культур, что приводит к дальнейшему увеличению концентрации РЗЭ в почве (Tyler, 2004). Обогащенные РЗЭ удобрения используются в Китае для

повышения прорастания семян, роста корней, содержания хлорофилла и устойчивости растений (Hu et al., 2004). В то же время ряд экспериментальных исследований указывают на отрицательный эффект обработки нитратом РЗЭ на прорастание семян и рост рассады. Использование фосфатных удобрений, обогащенных главным образом легкими РЗЭ, за последние годы увеличилось с 750 до 1000 г/га на более 3 миллионов культивируемых гектаров (Brioschi, 2012).

Обедненный U используется для бронирования танков, а также в пулях и ракетах. Основное использование урана – топливо для атомных электростанций. Это требует обогащения U и цепной реакции, которая должна контролироваться, чтобы энергия выделялась более управляемым способом.  $U^{238}$  используется для оценки возраста ранних магматических пород и для других видов радиометрического датирования. Также большое количество урана содержится в фосфатных удобрениях (Uranium Lenntech. Periodic table, 2021). Th используется в качестве легирующего элемента в магниевых сплавах, для покрытия вольфрамовой проволоки, используемой в электронном оборудовании, в производстве огнеупорных материалов для металлургической промышленности. Оксид Th используется для высокотемпературных тиглей, его добавляют в стекло для создания очков с высоким показателем преломления и низкой дисперсией (линзы для фотоаппаратов и научных приборов). Как и U, Th может использоваться в качестве ядерного топлива (Thorium Lenntech. Periodic table, 2021).

Кроме этого, к источникам поступления РЗЭ и естественных радиоактивных элементов в окружающую среду относится сжигание твердого топлива в ядерном и редкометальном производствах. Высокие концентрации данных элементов в компонентах природной среды могут отмечаться при работе на различных стадиях фосфатного, редкометального, уранового и других производств. Наиболее высокие, относительно фона, поступления ЛРЗЭ и естественных радиоактивных элементов установлены для предприятий, производящих минеральные удобрения, электронной и электротехнической промышленности, металлургических предприятий черной и цветной отраслей и теплоэнергетики (Иванов, 1997).

## **1.2 Медико-биологические свойства редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов**

Добыча и переработка руд редкоземельных элементов приводят к образованию огромного количества отходов, которые представляют опасность для окружающей среды и живых организмов. Более того, из-за присутствия Th, руды РЗЭ являются радиоактивными, например, монацит содержит 4–10%  $ThO_2$ . Как Th, так и ряд других микроэлементов (Al, Ba, Be, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn) или F (присутствует в бастнезите), сопровождающие руды редкоземельных элементов, представляют собой наибольшую угрозу для окружающей среды и здоровья человека.

Кроме того, карбонатная матрица редкоземельных минералов может повысить pH вод и почв, и, наоборот, связанные сульфидные минералы генерируют серную кислоту, которая подкисляет окружающую среду (ЕРА, 2012).

Описаны отдельные аспекты влияния редкоземельных и радиоактивных элементов на живые организмы (Балабуха и др., 1962; Андреева и др., 1975; Вредные химические..., 1988). Большинство современных токсикологических исследований сосредоточены на отдельных лантаноидах (Ma et al., 2016; Lin et al., 2017; Chen et al., 2018; Oral et al., 2019; Котельникова, 2019). Данные, полученные из ограниченных исследований, показывают, что РЗЭ могут приводить к легочному интерстициальному фиброзу (Haley, 1991). Длительный прием РЗЭ также оказывает влияние на деятельность некоторых пищеварительных ферментов, что приводит к мальабсорбции и расстройству желудка (Zhu et al., 2005). Кроме того, более легкие РЗЭ имеют тенденцию к осаждению в печени, тогда как более тяжелые РЗЭ, в свою очередь, накапливаются в реберной кости из-за их сродства к  $\text{Ca}^{2+}$  (Zaichick et al., 2011). Gd используется в качестве контрастной среды при магнитно-резонансной томографии. В то же время  $\text{Gd}^{3+}$  – токсический ион, который нарушает гомеостаз Ca в организме и отрицательно влияет на нервную систему и другие связанные с Ca физиологические процессы (Kulaksiz, Vau, 2011).

Первые данные о существовании эндемических заболеваний, связанных с РЗЭ, появились в начале 1990-х гг. в Индии. Повышенный уровень Ce и недостаток Mg в диете в южной части Индии были определены как потенциальный фактор в этиологии эндомикардиального фиброза Леффлера (Smith et al., 1998). Заболевание впервые описано в 1947 г. в Африке. Локализация заболевания в Африке, в первую очередь, характерна для тропической лесной зоны с преобладающим появлением среди сельских жителей и фермеров. В Уганде заболевание чаще распространено среди иммигрантов из соседней Руанды и Бурунди, поселившихся в конкретных географических районах. К другим регионам мира с высоким уровнем заболевания относятся некоторые страны Южной Америки (Бразилия и Колумбия), много случаев отмечено в южном Китае (провинция Гуанси) (Bukhman et al., 2008). В работе Kutty et al. (1996) пытались выяснить, согласуется ли распределение эндомикардиального фиброза Леффлера с геохимической гипотезой. Выявлены четыре участка вблизи береговой линии моря в пределах 3 округов на юге и юго-западе Индии. В двух из них известны крупные месторождения монацитовых песков (фосфаты Ce, La, Nd и Th). При этом все территории не связаны с проявлениями филяриоза и эозинофилии, с которыми ранее связывали возникновение эндомикардиального фиброза Леффлера в Индии (Kutty et al., 1996).

Редкоземельные элементы приводят к проблемам со здоровьем человека и окружающей среды, но есть примеры, когда РЗЭ могут принести пользу для здоровья человека. Например, эти элементы обладают антиоксидантными свойствами, которые положительно влияют на органы



человека и используются для лечения различных заболеваний (Rim, 2016). В крови и волосах человека были определены концентрации РЗЭ от 424,76 до 1274,80 мкг/л и от 0,06 до 1,89 мкг/г, соответственно. Однако иногда даже более низкие содержания РЗЭ могут вызывать проблемы со здоровьем человека из-за концентрирования в костях и головном мозге человека (Li et al., 2013). Печень, легкие и кровь – органы, на которые в первую очередь воздействуют РЗЭ (Pagano et al., 2015a; Pagano et al., 2015b). Отмечается положительная корреляция между сельскохозяйственными почвами, волосами и мочой человека (Meryem et al., 2016) вблизи плавильных и горнодобывающих участков Хечжана, Китай. Воздействие РЗЭ на различные органы человека обозначены на рисунке 1.4.

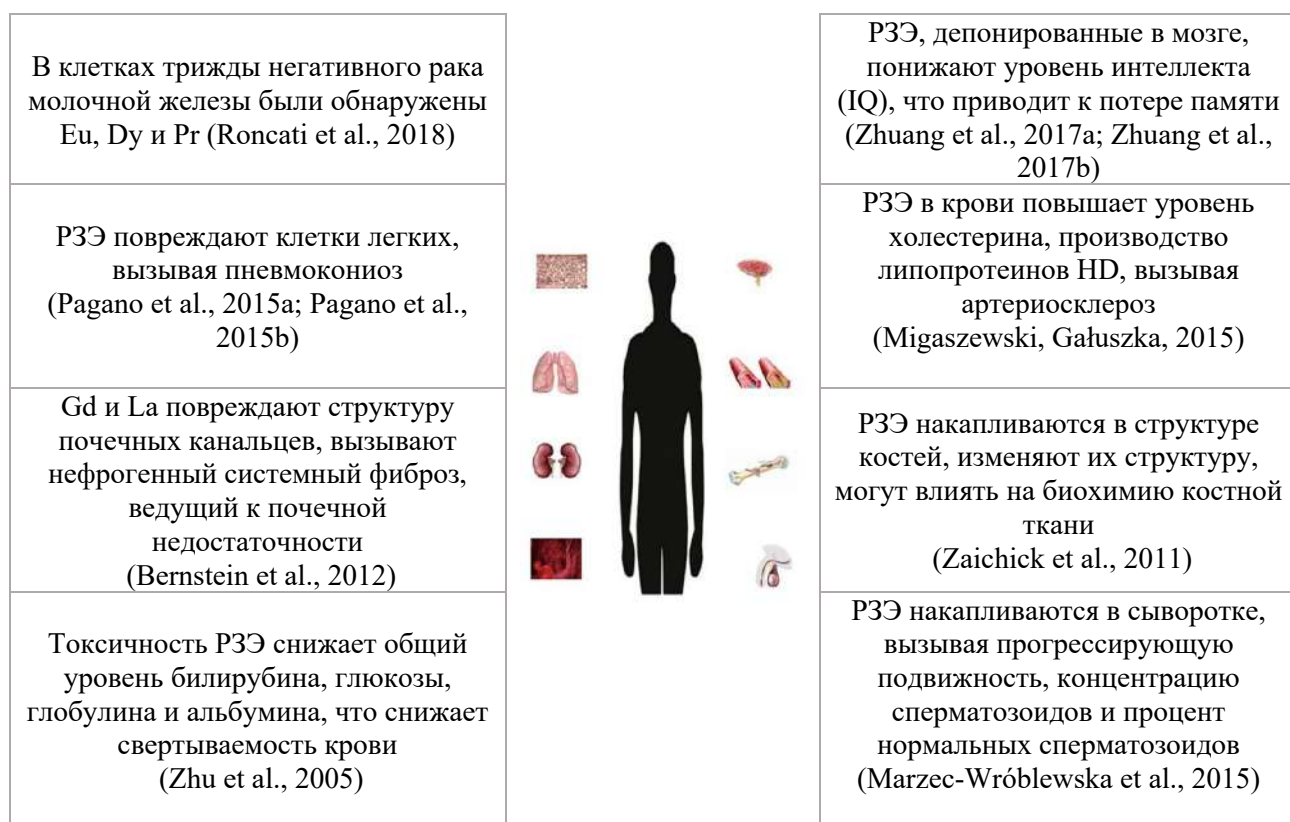


Рисунок 1.4 Воздействие РЗЭ на организм человека (Adeel et al., 2019)

Установлена связь респираторных заболеваний, заболеваний печени и увеличения частоты рака поджелудочной железы, легких и кроветворных органов у работников ториевой промышленности (Toxicological Profile for Thorium, 2019). Кроме того, было обнаружено воздействие и других соединений, таких как диоксид кремния, а также отсутствие данных о курении, что ограничивает интерпретацию данных. В исследованиях на животных обнаружены такие эффекты как пневмоцирроз (цирроз легких), гематологические эффекты и увеличение случаев заболевания раком легких (Likhachev, 1976). Среди пациентов, получавших коллоидную суспензию диоксида тория ( $^{232}\text{ThO}_2$ ) для визуализации отдельных вен или артерий, часто

наблюдались неблагоприятные эффекты на печень и связанные с ней органы и ткани (Becker et al., 2008). Chen et al. (2003, 2004) выявили, что высокий уровень рака среди шахтеров, объясняется воздействием диоксида тория, диоксида кремния и радона.

Возникающие респираторные заболевания от содержащегося во вдыхаемой пыли урана, могут проявляться интерстициальным воспалением альвеолярного эпителия, что в итоге приводит к фиброзу легких (Toxicological Profile for Uranium, 2013). Исследования функций почек работников уранового комбината, постоянно подвергавшихся воздействию биологически растворимого диураната аммония, выявило дисфункцию почечных канальцев, проявляющуюся в виде легкой протеинурии, аминоацидурии и зависимости клиренса  $\beta$ 2-микроглобулина от концентрации креатинина (Thun et al., 1985). Исследования работников урановых комбинатов не выявили значительного увеличения общего числа смертей, связанных с воздействием урана. (Voice et al., 2008; Pinkerton et al., 2004). Результаты оценок смертности населения, проживающего вблизи предприятий по добыче и переработке урана также, не показали значительной связи между смертностью и воздействием урана (Voice et al., 2010).

*Таким образом, широкое применение и возрастающая добыча РЗЭ, а также Th и U, приводит к их более интенсивному поступлению в пищевые цепи и в итоге в организм человека. Данные о возможном биологическом действии РЗЭ, Th и U делает весьма актуальными работы, позволяющие выявить особенности их накопления в живых организмах в различных эколого-геохимических условиях.*

## 2 ЗАКОНОМЕРНОСТИ НАКОПЛЕНИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ (Th, U) ЭЛЕМЕНТОВ В ГЕОСФЕРНЫХ ОБОЛОЧКАХ

Для комплексного изучения закономерностей накопления и перераспределения редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов в окружающей среде важно рассматривать элементы в единстве объектов живой и неживой природы, неразрывно связанных между собой. Вернадским В. И. (1994) было отмечено невозможность рассмотрения компонентов биосферы (атмосфера, гидросфера, живое вещество и верхняя часть земной коры с весьма неопределенным положением границы) изолированно друг от друга. Все компоненты связаны между собой потоками вещества и энергии и должны рассматриваться как взаимосвязанное целое. Глобальный цикл редкоземельных и радиоактивных элементов включает литосферу, гидросферу, атмосферу, растения, животных и человека (рисунок 2.1). На основе литературных данных были рассмотрены уровни накопления и распределения РЗЭ, Th и U в объектах живой и неживой природы в рамках их биогеохимического цикла (таблица 2.1–2.5).

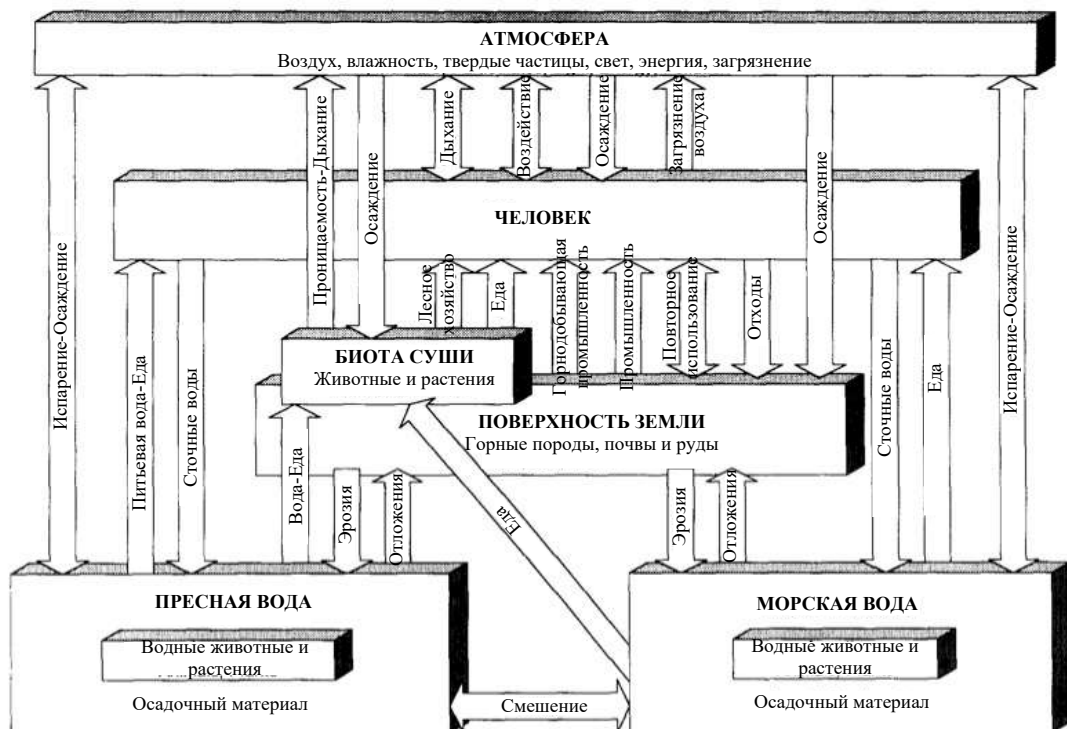


Рисунок 2.1 Биогеохимический цикл РЗЭ, Th и U (Hedrick, 1995)

### 2.1 Объекты литосферы

Поведение РЗЭ главным образом определено их коэффициентом расплава, температурой, давлением, летучестью кислорода, ионным радиусом и зарядом элемента. РЗЭ являются

важными геохимическими индикаторами в геологических процессах и их распространенность, соотношения, изотопный состав, и нормированные образцы являются важными критериями для геохимических исследований. Органические соединения играют важную роль в распределении лантаноидов и влияют на их повышенные уровни в гумусовых горизонтах почв и в подстилке лесов почвы (Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007).

Содержание РЗЭ в Солнечной системе рассчитано по данным изучения углистых хондритов и молодых звезд (таблица 2.1). Распространенность РЗЭ в хондритах условно принимается за первичную, отражающую состав Земли в целом или состав земной мантии (Солодов и др., 1987). По данным разных авторов, сумма РЗЭ в хондритах колеблется от 2,48 до 38,12 г/т. Минералогия и литология коренных пород существенно влияют на характер распределения РЗЭ в почвах, отложениях, водах и растениях. Содержание РЗЭ намного выше в верхней континентальной коре (146,37 мг/кг) и в целом в Земной коре (86,9 мг/кг), чем в хондрите CI (2,48 мг/кг).

За исключением месторождений полезных ископаемых РЗЭ, запас этих элементов в магматических, осадочных и метаморфических породах обычно определяется дополнительными минералами, например, цирконом (Aubert et al., 2001), цирконом и апатитом (Stille et al., 2009), монацитом (Aubert et al., 2001), ксенотимом (Migaszewski, Gałuszka, 2010) или алюминий-фосфат-сульфатными минералами (Migaszewski et al., 2007). Эти минералы, как правило, устойчивы к атмосферным воздействиям и встречаются в виде аксессуариев. Высвобождение РЗЭ представляет собой сложный процесс, который включает в себя улавливание этих элементов различными вторичными и третичными минералами. Каждая отдельная минеральная фаза имеет характерное нормализованное распределения РЗЭ. За исключением плагиоклаза, в котором при восстановительных условиях  $\text{Eu}^{2+}$  замещает  $\text{Sr}^{2+}$ , большинство минералов не фракционируют РЗЭ относительно своих соседей.

До новаторской работы Несбитта (1979) РЗЭ считались неподвижными и нефракционируемыми во время низкотемпературного выветривания. Результаты различных исследований показали, что пространственные и временные закономерности распределения РЗЭ в корях выветривания и почвах зависят от многих переменных, а именно от типов и устойчивости пород или первичных минералов, содержащих РЗЭ, а также от эдафических, климатических, топографических и гидрологических факторов. В Европе средняя концентрация РЗЭ в верхнем слое почвы (125,59 мг/кг) близка к концентрации в верхней части континентальной коры (146,37 мг/кг). Концентрации РЗЭ намного выше в минерализованных районах и районах добычи, чем в относительно нетронутых, неминерализованных районах, например, в почвах Южного Китая, содержится от 40,32 до 260,77 мг/кг РЗЭ (таблица 2.1).

Наилучший пример взаимодействия вторичных минеральных фаз – Fe- и Mn оксиды/оксигидроксиды, которые адсорбируют РЗЭ (Gosselin et al., 1992). Кроме того, общая адсорбция увеличивается с увеличением рН. Большое количество органического вещества и мелкие частицы глинистого минерала также предположительно усиливают адсорбцию РЗЭ (Michaelides et al., 2010). Во время физического и химического выветривания горных пород РЗЭ попадают в окружающую среду; следовательно, геохимия кор выветривания и почв обычно отражает геохимию их вмещающих пород. Стоит отметить, что в нормированных по NASC или RAAS породах наблюдаются обогащения или истощения ЛРЗЭ, СРЗЭ или ТРЗЭ. Например, почвы провинции Гуандун, Южный Китай, отражают структуру богатой РЗЭ гранитной породы, демонстрируя самые высокие содержания РЗЭ в подпочве (горизонты -В и -С) с отрицательной аномалией Eu и положительной аномалией Ce (Miao et al., 2008). Однако во время выветривания вмещающих пород РЗЭ также подвергаются фракционированию, например, обогащенные ТРЗЭ минералы преимущественно выделяют ТРЗЭ в раствор в виде растворенных комплексов с карбонатными анионами и в меньшей степени с органическими лигандами.

Результаты исследования, проведенного Aubert et al. (2001) показали, что граниты, а особенно почвы, образованные на гранитах в горах Вогезы (восточная Франция) значительно обогащены ЛРЗЭ. Интересно отметить, что в гранитах и большинстве породообразующих минералов (кроме плагиоклаза) обнаружена отчетливо отрицательная аномалия Eu. Вертикальное распределение элементов в профиле почвы также показало, что в результате выветривания почва стала более истощенной ТРЗЭ (с сильной отрицательной аномалией Dy) и  $P_2O_5$ . (Aubert et al., 2001).

Водно-болотные почвы представляют собой периодически затопляемые среды с изменяющимися аэробными и анаэробными условиями. Эксперименты, проведенные на водно-болотных почвах и их растворах, показали, что РЗЭ высвобождались в бескислородных условиях в сочетании с увеличением концентрации Fe (II) и растворенных органических веществ (Davranche et al., 2011). На торфяно-болотных почвах обычно наблюдаются низкие концентрации РЗЭ, например торф из Швейцарии содержит РЗЭ в диапазоне 4,633–14,660 мг/кг (таблица 2.1).

Среди работ ученых Сибири стоит отметить исследования, посвященные анализу торфяных залежей Западной Сибири (Гавшин и др., 2004; Савичев и др., 2018; 2019, 2021; Домаренко и др. 2017). В кислотных вытяжках было отмечено уменьшение концентраций Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Th в направлении «минеральный грунт – органо-минеральные отложения – торф». Максимальные концентрации в органо-минеральных отложениях, при общем снижении в ряду «органо-минеральные-отложения – минеральный грунт – торф», зафиксированы для: La, Ce, Pr, Eu, Tb, Er, Tm, Yb, Lu, U.

Первые данные об аномальных концентрациях РЗЭ в углях опубликованы Гольдшмидтом В.М. и Петерсом К. в 1933 году. В данной работе были определены содержания четных лантаноидов в золе низкосольного (1,5%) угля Силезского бассейна. На сегодняшний день представлены оценки содержания РЗЭ в углях США, Китая и ряде других стран, рассчитано среднее содержание полного спектра редкоземельных элементов в углях мира (Юдович, Кетрис, 2006). Геохимические исследования, которые были проведены на территории Сибири, показали, что на данной территории локализуется ряд месторождений и отдельных угольных пластов, аномально обогащенных лантаноидами (Арбузов, 2005). На отдельных локальных территориях встречаются уникальные породы с высокими содержаниями РЗЭ. Концентрации РЗЭ в образцах Раковского месторождения превышают их обычные содержания в подобных породах. Средние содержания суммы в золе угля варьируют от 219 г/т до 2010 г/т. Кроме того, угли Раковского месторождения аномально обогащены ураном, средние содержания которого в золе угля составляют: 540 (сечение 1) и 62 г/т (сечение 2) (Чекрыжов и др., 2016).

Распределение лантаноидов в различных типах почв схоже. В большинстве случаев наблюдаются их низкие значения для песчаных почв, а самые высокие для суглинков. Кислые почвы содержат, как правило, меньше, чем щелочные почвы, вероятно, из-за легкого удаления растворимых комплексов гидроксида. В ходе процессов выветривания лантаноиды разделяются, и ЛРЗЭ, вероятно, будут сосредоточены в выветренном материале, нежели ТРЗЭ. Они также встречаются с высокими значениями в почве, чем ТРЗЭ. Сельскохозяйственные почвы Японии имеют следующие содержания ТРЗЭ (мг/кг): Tb, 0,73; Dy, 3,8; Ho, 0,73; Er, 2,1; Tm, 0,31; Yb, 2,0; и Lu, 0,31. Легкие песчаные почвы Польши содержат меньшие количества лантаноидов, чем пылеватые и суглинистые почвы (мг/кг): La, 9,0 – 22,0; Ce, 16,9 – 42,8; Nd, 7,3 – 19,2; и Yb, 1 – 1,2 (Kabata-Pendias, 2001). По данным Ковальского В. В. содержание U в почвах урановых провинций выше, чем в обедненных. Например, в Иссык-Кульской грабен-депрессии оно составило 5,8–10,7 мг/кг. Кларк по Виноградову А. П. – 2 мг/кг. В почвах мира U от 0,7 до 11 мг/кг сухого вещества (Иванов, 1997). В Европе средняя концентрация U в почве оценивается примерно в 2 мг/кг с диапазоном колебаний от менее 0,1 до более 50 мг/кг. Содержание Th варьирует в поверхностном горизонте различных почв и различных районов от 0,4 до 21 мг/кг, кларк Th – 9 мг/кг (Иванов, 1997). На территории Томской и Кемеровской областей исследованию почв посвящены работы Пашневой Г.Е., Рихванова Л.П., Язикова Е.Г., Архангельского В.В., Жорняк Л.В. и др.

Таблица 2.1 Содержание редкоземельных элементов в объектах литосферы

Объект	Солнечная система (на $10^6$ атомов Si)		Метеориты, г/т		Материалы Земли, г/т				
	Солнце	Солнечная система	Хондритовые метеориты	Богатые кальцием ахондритовые метеориты	Земная кора	Верхняя континентальная кора	Нижняя континентальная кора	Океаническая кора	Мантия
Автор	Ross, Aller, 1976	Cameroon, 1973	Хэскин, 1968		Taylor, MacLennan, 1985				
<b>La</b>	0,3	0,44	0,30±0,06	3,7±0,8	16	30	11	3,7	0,551
<b>Ce</b>	0,794	1,18	0,84±0,18	9,7±2,1	33	64	23	11,5	1,436
<b>Pr</b>	0,102	0,149	0,12-0,002	1,4±0,3	3,9	7,1	2,8	1,8	0,206
<b>Nd</b>	0,38	0,78	0,58±0,13	7,0±2,0	16	26	12,7	10	1,067
<b>Sm</b>	0,12	0,226	0,21±0,04	2,3±0,5	3,5	4,5	3,17	3,3	0,347
<b>Eu</b>	0,01	0,085	0,074±0,015	0,72±0,06	1,1	0,88	1,17	1,3	0,131
<b>Gd</b>	0,295	0,297	0,32±0,07	3,1±0,7	3,3	3,8	3,13	4,6	0,459
<b>Tb</b>	н.д.	0,055	0,049±0,010	0,57±0,11	0,6	0,64	0,59	0,87	0,087
<b>Dy</b>	0,257	0,36	0,31±0,07	3,8±0,7	3,7	3,5	3,6	5,7	0,572
<b>Ho</b>	н.д.	0,079	0,073±0,014	0,80±0,16	0,78	0,8	0,77	1,3	0,128
<b>Er</b>	0,13	0,225	0,21±0,04	2,3±0,6	2,2	2,3	2,2	3,1	0,374
<b>Tm</b>	0,041	0,034	0,033±0,007	0,38±0,09	0,32	0,33	0,32	0,54	0,054
<b>Yb</b>	0,2	0,216	0,17±0,03	2,0±0,4	2,2	2,2	2,2	5,1	0,372
<b>Lu</b>	0,13	0,036	0,031±0,005	0,35±0,09	0,3	0,32	0,29	0,56	0,057
<b>ΣPЗЭ</b>	2,76	4,16	3,32	38,12	86,9	146,37	66,94	53,37	5,84

продолжение таблицы 2.1

Объект	Горные породы, г/т									Почва мг/кг		
	Магматические		Осадочные									
	Пункт наблюдения	Основные	Кислые	Глинистые	Песчаники	Известняки	Глины и сланцы				Япония	Китай
NASC							PAAS	Мировой сланец	Глины Русской платформы			
Автор	Kabata-Pendias, 2011					McLennan, 1989		Piper, 1974	Мигдисов и др., 1994	Yoshida et al., 1998	Zhu et al., 1997	Miao et al., 2008
<b>La</b>	2-70	30-150	30-90	17-40	4-10	32	38,2	41	37,5	8,4-31,4	35,2	7,98-57,0
<b>Ce</b>	4-60	20-250	3-90	25-80	7-20	73	79,6	83	74,8	15,8-64,4	97,4	18,3-122
<b>Pr</b>	1-15	6-30	6-10	4-9	1-2,5	7,9	8,83	10,10	8,6	1,5-5,0	8,4	1,72-12,2
<b>Nd</b>	2-30	18-80	18-35	16-48	5-9	33	33,9	38	32,2	7,6-28,6	29,3	6,16-40,6
<b>Sm</b>	0,1-1,7	6-11	5-7	4-10	1-2	5,7	5,55	7,50	6,2	1,8-4,0	5,5	1,21-7,76
<b>Eu</b>	0,01-4	1-2	1-2	0,7-2	0,2-0,4	1,24	1,08	1,61	1,3	0,44-1,43	0,8	0,19-2,36
<b>Gd</b>	0,1-8	4-10	5-7,5	3-10	1,3-2,7	5,2	4,66	6,35	5,21	1,77-4,54	4,8	1,32-7,14
<b>Tb</b>	0,1-1,2	1-2,5	0,9-1,1	1,6-2	0,2-0,4	0,85	0,774	1,21	0,79	0,27-0,83	0,6	0,28-1,15
<b>Dy</b>	0,05-7	5-8	4-6	2,6-7,2	0,8-2	5,2	4,68	5,50	4,88	1,68-4,68	2,9	2,01-6,29
<b>Ho</b>	0,1-1,5	1,3-2	1-1,8	0,05-2	0,2-0,3	1,04	0,991	1,34	0,96	0,36-0,95	0,5	0,34-1,16
<b>Er</b>	0,1-1	3,4-4,7	2,5-4	1,5-6	0,4-0,7	3,4	2,85	3,75	2,78	1,1-2,72	1,4	0,81-3,11
<b>Tm</b>	0,1-0,6	0,3-0,7	0,2-0,6	0,3-0,7	0,03-0,2	0,5	0,405	0,63	0,41	0,16-0,40	0,2	0,09-0,42
<b>Yb</b>	0,1-3,5	3-4,5	2,2-4	1,2-4,4	0,3-1,6	3,1	2,82	3,53	2,73	1,11-2,64	1,1	0,56-2,66
<b>Lu</b>	0,1-0,6	0,5-1,2	0,2-0,7	0,8-1,2	0,003-0,2	0,48	0,433	0,61	0,41	0,16-0,40	0,2	0,08-0,42
<b>ΣРЗЭ</b>	9,9-204,1*	99,5-556,6*	79-259,7*	77,8-222,5*	21,4-52*	172,6*	184,8*	204,1*	178,8*	42,2-152*	188,3*	40,32-260,77



окончание таблицы 2.1

Объект	Почва мг/кг					Торф, г/т			Уголь г/т		
	Чехия	Швеция	Европа	Австралия	СССР	Швейцария	Швеция	Томская область	Угольный кларк	Западно-Сибирский бассейн	Кузбасс
Пункт наблюдения											
Автор	Kucera et al., 2007	Tyler, 2004	Salminen et al., 2005	Diatloff et al., 1996	Виноградов, 1958	Markert, 1987	Krachler et al., 2003	Межбор, 2009	Юдович, Кетрис, 2006	Арбузов, 2000	Арбузов, 1997
<b>La</b>	24,6-46,9	5,5-33,2	25,9	15,38	29	1,4	1,06-3,19	3±0,6	11	14,7	9,3
<b>Ce</b>	42,7-81,7	11-68	52,2	60,49	56	2,1	1,77-5,75	5,8±0,9	23	18,7	17,4
<b>Pr</b>	<9-11,5	1,3-7,5	6,02	4,13	7	0,44	0,22-0,72	н.д.	3,5	н.д.	н.д.
<b>Nd</b>	16,9-29,1	0,3-5,3	22,4	14,63	27	0,99	0,91-3,01	н.д.	12	н.д.	н.д.
<b>Sm</b>	4,5-8,6	0,9-4,6	4,28	2,76	6,5	0,2	0,18-0,61	0,62±0,1	2	3,74	2,2
<b>Eu</b>	0,89-1,20	0,22-0,83	0,851	0,64	0,6	0,032	0,031-0,096	0,12±0,02	0,47	1,05	0,52
<b>Gd</b>	<25	1,0-4,8	4,2	2,58	4,3	0,16	0,17-0,47	н.д.	2,7	н.д.	н.д.
<b>Tb</b>	0,49-0,92	0,15-0,65	0,638	0,43	0,6	0,044	0,025-0,067	0,085±0,01	0,32	0,73	0,71
<b>Dy</b>	н.д.	0,9-3,74	3,58	2,06	2,5	0,14	0,15-0,43	н.д.	2,1	н.д.	н.д.
<b>Ho</b>	0,71-1,59	0,20-0,74	0,716	0,21	0,6	0,033	0,031-0,083	н.д.	0,54	н.д.	н.д.
<b>Er</b>	н.д.	0,63-2,2	2,1	0,79	0,6	0,05	0,086-0,234	н.д.	0,93	н.д.	н.д.
<b>Tm</b>	0,37-0,66	0,09-0,33	0,312	0,08	0,6	0,014	0,013-0,037	н.д.	0,31	н.д.	н.д.
<b>Yb</b>	1,92-3,88	0,60-2,3	2,09	0,57	0,6	0,072	0,079-0,253	0,2±0,03	1	2,45	1,1
<b>Lu</b>	0,29-0,55	0,09-0,34	0,307	0,08	0,6	0,014	0,013-0,036	0,032±0,005	0,2	0,72	0,29
<b>∑РЗЭ</b>	93,4-186,6*	22,9-182,2*	125,594	104,8*	136,5*	5,689	4,633-14,660	9,86*	60,07*	42,09*	31,52*

Примечание: ∑РЗЭ с \* – по расчётам автора, согласно приведенным данным; <– значение ниже предела обнаружения; н.д. – нет данных; «...-...» – диапазон значений (минимум-максимум); «...±...» среднее и ошибка среднего

## 2.2 Объекты гидросферы

Поверхностные воды являются важными путями в транспортировке и распределении РЗЭ между различными средами окружающей среды. В большинстве озер и рек наблюдаются низкие уровни РЗЭ в диапазоне нг/л, иногда в мкг/л. Тем не менее, эти уровни демонстрируют существенные различия (таблица 2.2). Например, концентрации РЗЭ в приблизительно 500 водотоках, в восточной части Канады, варьировались от <0,005 до 11,540 мкг/л, в среднем 0,253 мкг/л (Leypourne, Johannesson, 2008), тогда как в 15 крупных реках Японии они были несколько выше в диапазоне от 0,5 до 20 мкг/л, за исключением La, Ce и Nd, для которых концентрации были 80–200 мкг/л (Uchida et al., 2006). Для сравнения концентрации РЗЭ в океанических водах варьируются от одной десятой до нескольких десятков нг/л (Дубинин, 2006).

Изменяющиеся условия окружающей среды оказывают большое влияние на поведение РЗЭ в различных водных системах. В поверхностных водах РЗЭ подвергаются фракционированию между коллоидными и растворенными фракциями (Ingrì et al., 2000). Высокая удельная площадь поверхности гетита делают его отличным адсорбентом РЗЭ. Редкоземельные элементы, которые образуют более подвижные фракции, очень чувствительны даже к небольшим изменениям pH, окислительно-восстановительного потенциала, солености и концентрации хелатообразующих агентов в водной среде. Так же редкоземельные элементы участвуют в сорбции-десорбции вода-твердое вещество, комплексообразовании с участием неорганических и/или органических лигандов (например,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , гуминовых и фульвокислот) и соосаждении с коллоидами и взвешенными веществами. Fe-Mn-оксид/оксигидроксиды (например, ферригидрит, гетит, пиролузит, криптомелан, бирнессит, ранциит) и глинистые минералы (сметиты, смешанные слоистые сметиты/иллиты, каолиниты и галлуазиты) играют важную роль в реакциях адсорбции/десорбции (Nesbitt, 1979; Johannesson et al., 1999). Фракционирование РЗЭ обычно зависит от минеральной фазы, например оксиды/оксигидроксиды Fe и Mn имеют тенденцию к СРЗЭ, тогда как глинистые коллоиды к ЛРЗЭ (Johannesson et al., 1999).

Адсорбция на коллоидных частицах, вероятно, является преобладающей формой транспорта ЛРЗЭ в речных водах, особенно при около нейтральном значении pH, тогда как ТРЗЭ могут транспортироваться в виде комплексов, которые сдерживают сорбцию (Johannesson et al., 1999; Andersson et al., 2001). Интересно отметить, что карбонатные комплексы могут также показывать повышенные СРЗЭ в водах с нейтральным или высоким pH (Gosselin et al., 1992).

Другим важным вопросом, является поведение отдельных элементов, особенно Eu и Ce. Например,  $\text{Eu}^{3+}$  восстанавливается до  $\text{Eu}^{2+}$  при низком Eh (ниже – 350 мВ), что может происходить только в очень восстановительных водных средах. Напротив, отделение  $\text{Ce}^{3+}$  от

других трехвалентных РЗЭ достигается путем окисления до  $Ce^{4+}$  в условиях, более легко достигаемых в водных системах с умеренно повышенным рН или Eh. Подземные воды из многих участков по всему миру демонстрируют отрицательные значения Ce и в основном положительные аномалии Eu (и Sm). Отрицательная аномалия Ce в водах может быть результатом более низкой растворимости  $Ce^{4+}$ , чем  $Ce^{3+}$ . Другое возможное объяснение состоит в том, что  $Ce^{3+}$  более стабилен в растворах с низким рН, и, следовательно, Ce демонстрирует отрицательную аномалию с увеличением рН. Однако следует подчеркнуть, что концентрация РЗЭ в подземных водах зависит не только от погодных условий, рН и окислительно-восстановительного статуса, адсорбции, комплексообразования лигандов, но и от гидрогеологических факторов (Johannesson et al., 2005).

Морская вода в большей степени обогащена ТРЗЭ. Считается, что это вызвано как комплексообразованием с карбонатными анионами, стабилизирующими ТРЗЭ в растворе относительно ЛРЗЭ, так и адсорбцией коллоидами Fe- и Mn-оксидов/оксигидроксидов и взвешенными детритными минеральными частицами, покрытыми органическим веществом, преимущественно удаляющими ЛРЗЭ из раствора (Sholkovitz et al., 1994). Это также предполагает, что ЛРЗЭ, как правило, образуют более слабые комплексы по сравнению с ТРЗЭ.

По данным Вах (2012) концентрации редкоземельных элементов в поверхностных водах юга Дальнего Востока варьируют от 0,1 до 1,3 мкг/л. Наиболее высокие содержания (0,48–1,3 мкг/л) зафиксированы в пределах Сихотэ-Алинского вулканогенного пояса. Распределение редкоземельных элементов характеризуется дефицитом Ce и обогащением средней подгруппы РЗЭ (Вах, 2012). Ветровым и др. (2013) оценены наиболее достоверные интервалы (пределов) базовых уровней (таблица 2.2) химических элементов, в том числе редкоземельных элементов в водной массе озера Байкал, основанные на экспертной оценке степени надежности и достоверности результатов разных коллективов исследователей (Ветров и др., 2013). Изучению РЗЭ, Th и U в объектах гидросферы на территории Сибири посвящены работы Страховенко В.Д., Иванова А.Ю., Шварцева С.Л., Гусевой Н.В., Копыловой Ю.Г., Хвацевской А.А., Савичева О.Г. и др.

Таблица 2.2 Содержание редкоземельных элементов в объектах гидросферы

Объект	Водные системы								Карбонатные отложения природных пресных вод, мг/кг
	Пункт наблюдения	Состав взвеси (<0,2 мкм) в речной воде, мкг/л	Состав взвеси (<0,2 мкм) в воде тихого океана, нг/кг	Речная вода, мкг/л		Вода, мкг/л	Фоновое содержание в пресных поверхностных водах, мкг/л	Среднее для Приморья, мкг/л	
Амазонка				Миссисипи	Китай				
Автор	Gaillardet et al., 2003	Nozaki, 1997	Verplanck et al., 2001	Goldstein, Jacobsen, 1988	Li et al., 2014	Ярошевский, 1990; Корж, 1991	Вах, 2012	Парадина и др., 2003; Ветров и др., 2013	Соктоев, 2015
<b>La</b>	0,12	5,6	0,07	0,02	0,84	0,05	0,0856	0,001-0,003	1,9
<b>Ce</b>	0,263	0,7	0,21	0,01	0,39	0,007-0,08	0,0985	0,001-0,004	5,1
<b>Pr</b>	0,04	0,7	н.д.	н.д.	0,22	0,007	0,0252	0,0003-0,0005	0,27
<b>Nd</b>	0,152	3,3	0,13	0,02	,79	0,04	0,1111	0,001-0,002	0,95
<b>Sm</b>	0,036	0,6	0,035	0,005	0,38	0,008	0,0265	0,0003-0,0005	0,16
<b>Eu</b>	0,01	0,2	0,008	0,001	0,06	0,001-0,004	0,0065	0,003-0,005	0,01
<b>Gd</b>	0,04	0,9	н.д.	н.д.	0,26	0,008	0,0283	0,0004-0,0006	0,17
<b>Tb</b>	0,006	0,2	н.д.	н.д.	0,06	0,001	0,0038	0,00006-0,00008	0,02
<b>Dy</b>	0,03	1,1	0,031	0,008	0,29	0,005	0,0213	0,00004-0,0005	0,10
<b>Ho</b>	0,007	0,4	н.д.	н.д.	0,06	0,001	0,0042	0,00008-0,0001	0,02
<b>Er</b>	0,02	1,2	0,017	0,007	0,33	0,004	0,0122	0,0002-0,0004	0,06
<b>Tm</b>	0,003	0,2	н.д.	н.д.	0,04	0,001	0,0017	0,00005-0,00007	0,01
<b>Yb</b>	0,017	1,2	0,015	0,006	0,16	0,001-0,004	0,0112	0,0002-0,0004	0,14
<b>Lu</b>	0,002	0,23	н.д.	н.д.	0,03	0,001	0,0018	0,00006	0,02
<b>∑PЗЭ</b>	0,75*	16,53*	0,52	0,075	3,91	0,13*	0,4378	0,008-0,017*	9,0*

окончание таблицы 2.2

Объект	Водные системы									
	Сточные воды от добычи руды мкг/л	Сточные воды от добычи угля мкг/л	Осадки сточных вод мкг/кг		Донные отложения мкг/кг		Дождевая вода, мкг/л		Вода, проходящая сквозь крону деревьев, мкг/л	Проточная вода, мкг/л
Пункт наблюдения	США	Китай	США	Швеция	Европа	Северная часть Амурского залива	Швеция	Франция		
Автор	Verplanck et al., 2001	Zhao et al., 2007	Furr et al., 1976	Eriksson, 2001	Salminen et al., 2005	Polyakov, Zarubina, 2017	Eriksson, 2001	Aubert et al., 2001		
<b>La</b>	80,4	7,77	2,7	16	41	21,02	0,021	0,002	0,02	0,03
<b>Ce</b>	161	19,4	41,9	24	83	48,59	0,036	0,001	0,03	0,07
<b>Pr</b>	21,2	2,78	4,3	2,8	9,22	5,14	0,004	0,0002	0,004	0,01
<b>Nd</b>	92,3	13	2,5	11	36,6	18,82	0,015	0,0008	0,017	0,08
<b>Sm</b>	20,3	2,98	3,5	1,8	6,91	4,11	0,0033	0,0006	0,004	0,04
<b>Eu</b>	5,95	0,87	3,7	0,3	1,15	0,67	0,0006	0,0002	0,001	0,007
<b>Gd</b>	23,8	3,78	6,8	2	6,32	3,07	0,0026	0,0009	0,004	0,05
<b>Tb</b>	3,65	0,7	1,4	0,3	0,958	0,51	0,0004	0,0002	0,0007	0,008
<b>Dy</b>	22	4,06	0,7	1,7	5,4	2,8	0,002	0,002	0,004	0,05
<b>Ho</b>	4,43	0,87	0,3	0,4	1,09	0,58	0,0004	0,0003	0,0007	0,008
<b>Er</b>	11,9	2,43	1,2	1	3,18	1,7	0,0009	0,0008	0,002	0,02
<b>Tm</b>	1,48	0,34	0,4	0,2	0,47	0,24	0,0002	0,0002	0,0003	0,003
<b>Yb</b>	8,2	1,99	0,6	1,1	3,09	1,73	0,0007	0,001	0,003	0,03
<b>Lu</b>	1,12	0,31	0,12	0,2	0,477	0,26	0,0001	0,0002	0,0005	0,004
<b>ΣPЗЭ</b>	457,73	61,28	70,12*	62,8*	198,865	109,24*	0,087*	0,01*	0,091*	0,41*

Примечание: ΣPЗЭ с \* – по расчётам автора, согласно приведенным данным; < – значение ниже предела обнаружения; н.д. – нет данных; «...-...» – диапазон значений (минимум-максимум); «...±...» среднее и ошибка среднего

### 2.3 Атмосфера

Среди различных типов загрязнителей атмосферы частицы в воздухе вызывают серьезную обеспокоенность из-за их потенциального вредного воздействия на биосферу и здоровье человека. В отличие от большинства органических соединений, которые подвергаются улетучиванию и фотолитической (фотохимической) или бактериальной биodeградации, микроэлементы и РЗЭ, как правило, устойчивы к биоразложению и могут сохраняться в течение длительного времени. Содержащиеся в воздухе твердые частицы являются носителем более стойких углеводородов с 5- и более кольцами в молекуле и многих потенциально токсичных элементов, например, As, Cd, Cr, Hg, Pb, Pd, Pt, Rh. Однако, несмотря на широкое применение РЗЭ, есть немногочисленные исследования в атмосфере (таблица 2.3).

Общие концентрации РЗЭ в атмосферных твердых частицах, собранных в 1997 г. в западной части Нидерландов, находились в диапазоне 0,22–33,0 нг/м<sup>3</sup>; ЛРЗЭ варьирует от 0,21 до 30,68, тогда как ТРЗЭ от 0,01 до 2,32 нг/м<sup>3</sup> (Wang et al., 2000). Соотношение ЛРЗЭ/ТРЗЭ варьирует от 6,37 до 33,58. Эти изменения были вызваны различными источниками (транспорт, промышленность и взвешенные частицы почвы) в сочетании с метеорологическими условиями, в первую очередь, с ветром. Соотношение La/Sm варьировало от 4,33 до 71,42, что может указывать на выбросы, поступающие от нефтеперерабатывающих заводов, электростанций, работающих на угле и нефти (Olmez, Gordon, 1985).

Suzuki et al. (2011) провели исследование по шести классам частиц (<0,43, 0,43–0,65, 0,65–1,1, 1,1–2,1, 2,1–11 и >11 мкм) и в двух разных фазах (взвешенные частицы и растворенные вещества), содержащихся в дождевой воде, собранной в кампусе университета Чуо в Токио. Положительные аномалии La, Ce и Sm в частицах <1,1 мкм были отнесены к антропогенным источникам. Взвешенные частицы в дождевой воде и взвешенные частицы в воздухе >2,1 мкм показали положительную аномалию Tb. Это свидетельствует об улавливании крупных частиц осадками. В отличие от взвешенных частиц в воздухе растворенная фаза в дождевой воде демонстрирует отрицательную аномалию Eu. Это может указывать на фракционирование Eu<sup>2+</sup> и Eu<sup>3+</sup> в процессе растворения и адсорбции, которые происходили между твердой и растворенной фазами в каплях дождя (Suzuki et al., 2011).

Концентрации РЗЭ в атмосферных частицах, собранных в разных зонах города Сямынь, приведены в таблице 2.3. Средняя общая концентрация РЗЭ 172,3 мг/кг. Атмосферные частицы, собранные в рекреационной зоне, в меньшей степени затронутой деятельностью человека и, скорее всего, из-за местных почв, содержали более высокие уровни РЗЭ, чем в других зонах. Фоновая концентрация РЗЭ в почве Китая составляет 187,6 мг/кг (Li et al., 2013), а почва в

Сямьнь имеет даже более высокую концентрацию РЗЭ (226,4 мг/кг). Таким образом, обогащение местной почвы РЗЭ может быть причиной высокой концентрации РЗЭ в атмосферных частицах.

Содержание Eu и Tb были сильно повышены в промышленной зоне возле оптоэлектронной компании, которая производит светодиодные осветительные приборы. Учитывая, что эти РЗЭ обычно используются при легировании (Tan et al., 2015), можно предположить, что более высокие концентрации Eu, Tb в атмосферных частицах из соседних зон могут быть связаны с выбросами от производства светодиодов.

CeO<sub>2</sub> входит в состав разнообразных катализаторов и присадок (например, катализатора Eolys, производимого компанией Rhodia Rare Earths и применяемого, в частности, в дизельных автомобилях Peugeot, добавляемых в дизельное топливо с целью сокращения выбросов загрязняющих веществ в атмосферу). Использование подобных добавок ведёт к накоплению диоксида церия в атмосфере, почве и водоемах. CeO<sub>2</sub> может попадать в организм животных и человека с выхлопными газами автомобилей или по пищевой цепочке (Щербаков и др., 2016).

Исследованиями снегового покрова на территории Томской области занимались Язиков Е.Г., Рихванов Л.П., Шатилов А.Ю., Таловская А.В., Филимоненко Е.А., Шахова Т.С. и другие. В данных работах выделяются ассоциации микроэлементов, характеризующих основные производства, развитые на территории Томского района. Выбросы промышленных предприятий г. Томска – Sm; выбросы СХК – U, Lu, Yb, La. Зоны влияния Сибирского химического комбината выделяются также по величине отношений легких к тяжелым лантаноидам: La/Yb и (La+Ce)/(Yb+Lu). Максимальное влияние комбината на окружающую природную среду распространяется в направлении главенствующей «розы ветров» (Эколого-геохимические..., 2006). По данным Шаховой Т. С. установлено, что фактором формирования повышенных концентраций ряда редкоземельных элементов в твердой фазе снега из окрестностей нефтеперерабатывающих заводов может служить процесс каталитического крекинга с использованием катализаторов, обогащенных редкоземельными элементами (Шахова, 2018).

Таблица 2.3 Содержание редкоземельных элементов в атмосфере

Объект	Атмосфера							
	Атмосферные частицы нг/м <sup>-3</sup>	Атмосферные частица различных областей портового города Сямынь мг/кг					Домашняя пыль мкг/г	Нерастворимая фаза снега, мг/кг
Пункт наблюдения	Недерланды	Торговая зона	Жилая зона	Транспортная зона	Промышленная зона	Рекреационная зона	Канада	Благовещенск
Автор	Wang et al., 2000	Yan et al., 2019					Rasmussen, 2017	Радомская и др., 2018
<b>La</b>	0,5043	33,52	36,2	39,3	38,58	44,86	20,9	67,6±4,4
<b>Ce</b>	0,5919	68,62	73,24	86,26	77,65	89,43	38,4	118,5±7,3
<b>Pr</b>	0,1087	6,79	7,43	8,33	7,82	8,98	3,6	13,7±0,9
<b>Nd</b>	0,3453	23,67	26,6	29,03	26,41	29,28	10,6	50,8±3,3
<b>Sm</b>	0,0635	4,24	4,65	5,15	4,79	5,52	1,4	9,1±0,6
<b>Eu</b>	0,0182	0,98	0,99	1,19	2,3	1,29	0,3	1,7±0,11
<b>Gd</b>	0,0698	4,07	4,27	4,66	4,24	4,73	1,4	9,1±0,62
<b>Tb</b>	0,0084	0,84	0,79	0,94	1,62	1,1	0,2	1,3±0,09
<b>Dy</b>	0,046	3,6	3,77	4,3	3,86	4,36	1,2	7,8±0,52
<b>Ho</b>	0,0086	0,75	0,79	0,9	0,8	0,96	0,2	1,6±0,11
<b>Er</b>	0,0234	2,2	2,34	2,68	2,46	2,81	0,6	4,5±0,30
<b>Tm</b>	0,003	0,34	0,36	0,41	0,39	0,42	н.д.	0,6±0,04
<b>Yb</b>	0,0235	2,29	2,44	2,85	2,59	2,92	0,5	4,0±0,24
<b>Lu</b>	0,0027	0,35	0,37	0,45	0,41	0,45	н.д.	0,6±0,03
<b>∑РЗЭ</b>	4,35	152,24	164,25	186,45	173,92	197,11	79,3*	290,9*

Примечание: ∑РЗЭ с \* – по расчётам автора, согласно приведенным данным; <– значение ниже предела обнаружения; н.д. – нет данных; «...-...» – диапазон значений (минимум-максимум); «...±...» среднее и ошибка среднего



## 2.4 Биосфера

Редкоземельные элементы обнаружены в организмах представителей практически всех царств живой природы, в грибах, растениях, организме человека (таблица 2.4–2.5). Отмечается, что РЗЭ активно накапливают некоторые виды бактерий. Например, японские исследователи (Takahashi et al., 2005), изучавшие адсорбцию редкоземельных элементов на клеточных стенках бактерий *Bacillus subtilis* и *E. coli*, установили, что максимум адсорбции выявлен для Sm и Eu. Некоторое обогащение отмечено для Pr и явное снижение сорбции Nd. В других исследованиях (Takahashi et al., 2007) было показано, что *Bacillus subtilis*, *E. coli*, *Faecalis alcaligenes*, *Shewanella putrefaciens* и *Pseudomonas fluorescens* характеризуются ростом тяжелых РЗЭ и слабым пиком примерно в середине спектра РЗЭ. Результаты также показывают, что для различных видов бактерий характерен свой собственный рисунок накопления.

Результаты исследования морских водорослей различных видов показали, что концентрация РЗЭ у видов морских водорослей из префектуры Ниигата была приблизительно в 103 раза выше, чем в морской воде, а коэффициенты обогащения РЗЭ были более высокими для тяжелых РЗЭ, чем для легких РЗЭ. Значительная разница концентраций РЗЭ, Th и U была обнаружена среди видов в одном и том же месте. *Undaria pinnatifida* характеризуется наивысшей концентрацией U. Учитывая, что *U. pinnatifida* имеет низкие концентрации РЗЭ среди типичных бурых водорослей, отмечаются различные механизмы поглощения РЗЭ и U. (Sakamoto et al., 2008).

В отличие от абиотических сред поглощение РЗЭ живыми организмами может быть еще более сложным, поскольку на него влияют различные факторы: почвенные условия, литологические, климатические, топографические, гидрологические, физиологические и генетические. По этой причине концентрация этой группы элементов у грибов и растений варьируется от одного участка к другому. Например, средние концентрации РЗЭ в мхах были следующими: 0,98 мг/кг на юге Швеции, 1,31 мг/кг (*Hylocomium splendens*) и 1,20 мг/кг (*Pleurozium schreberi*) в Норвегии, 3,72 мг/кг в южно-центральной Польше и 12,14 мг/кг в Канаде (Migaszewski, Gałuszka, 2015).

В последнее время внимание привлекают биоаккумуляторы, которые могут накапливать чрезмерное количество РЗЭ. Среди лучших биоаккумуляторов – два вида папоротника *Dicranopteris dichotoma* (Wei et al., 2005) и *Pronophrium simplex* (Lai et al., 2006). Последний может накапливать РЗЭ до 1200 мг/кг сухого вещества. Стоит отметить, что отдельные части этих папоротников характеризуются различными концентрациями РЗЭ, например листья, стебли и корни *D. dichotoma* из горнорудного района Баян Обо (автономный район Внутренней Монголии) содержат 3065–3358; 41,0–45,7 и 30,8–38,6 мг/кг РЗЭ соответственно. Еще более высокие

возможности биоаккумуляции проявляются в многолетнем папоротнике *Dicropiteris dichotoma*, растущем на кислых почвах в южном Китае. Содержание Се в листьях этого папоротника составляет 3957 мг/кг, La – 2148 мг/кг, Nd – 1359 мг/кг и Pr – 610 мг/кг (Shan et al., 2003). Обнаружены значимо высокие концентрации РЗЭ в растительности Приморского края (Паничев и др., 2021). При этом в папоротниках накапливается РЗЭ в среднем в 10–30 раз больше, но в лабазнике и осоках относительно больше ТРЗЭ. В нормированном виде преобладающими элементами в травах становятся уже представители не столько легкой подгруппы (La, Се, Nd), сколько Eu.

Исследования распределения РЗЭ у животных незначительны. Они были сосредоточены в основном на влиянии внесенных добавок РЗЭ в пищу для скота. При добавке в сено Се (57,9%), La (34,0%) и Pr (6,5%) были выявлены линейные взаимосвязи между концентрациями этих элементов в печени, почках и реберной кости скота и увеличением количества добавок в их рационе. Концентрации РЗЭ в печени находились в диапазоне 22–482 мкг/кг для La, 37–719 мкг/кг для Се и 4–73 мкг/кг для Pr (Schwabe et al., 2012). Некоторые исследования были связаны с применением РЗЭ для стимулирования роста домашних животных, например, поросят (He, Rambeck, 2000). Поросята, которых кормили смесью РЗЭ в течение 8 недель, показали увеличение массы тела на 19%.

Для живых организмов характерны невысокие концентрации U и Th: значения не превышают  $10^{-5}\%$ . Впервые содержание Th и U в живых организмах было представлено в работах Виноградова А. П. (1932), Хоффмана Дж. (1942, 1943) и других. Содержание U в ежегодном приросте растительности по данным Добровольского В. В. составляет  $4 \cdot 10^{-5}\%$  золы, что значительно ниже его кларка в земной коре. Современные исследования показывают, что в условиях техногенеза происходит увеличение концентраций в биологических объектах. Согласно работам отдельных авторов, среднее содержание Th в золе растений –  $n \cdot 10^{-5}\%$ , а наиболее высокое содержание составляет 0,1% (Ковалевский, Ковалевская, 2010). В целом, можно отметить высокую вариативность содержания Th и U в живом веществе при их определении на локальных территориях (Барановская, 2011; Барановская и др., 2015; Наркович и др., 2016; Барановская и др., 2020).

#### **2.4.1 Закономерности накопления в системе «почва-растение»**

Изучение распределения лантаноидов в растениях происходило не очень интенсивно. Робинсоном и другими были обнаружены высокие концентрации (до 2300 мг/кг) в ореховых деревьях и указал связь между их содержанием в деревьях и обменной системой в почве (Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007). Концентрации РЗЭ в растениях варьируют от  $<1$  до  $>10000$  мкг/кг, и

их концентрации уменьшаются с увеличением атомного номера, и согласовываются с правилом Оддо-Гаркинса.

Характер распространения РЗЭ может сильно различаться не только в пределах разных видов растений одного и того же участка, но также среди одного и того же вида или его частей. У сосудистых растений самые высокие концентрации РЗЭ были отмечены в корнях и листьях, но поглощение и распределение зависели от видов растений (Liang et al., 2008). Были выявлены вариации концентраций РЗЭ в разных частях естественно выращенного папоротника *D. linearis* в регионе Южный Цзянси (Южный Китай). Например, концентрации РЗЭ находились в диапазоне 134–1754 мг/кг (корень), 107–633 мг/кг (ствол), 51–102 мг/кг (соцветие) и 977–2271 мг/кг (лист). Для сравнения содержание РЗЭ в почвах по горизонтам было следующим: 111–2373 мг/кг (А), 319–1452 мг/кг (В), 749–3179 мг/кг (С) и 124–148 мг/кг (D). По сравнению с другими РЗЭ Се осаждается при гидролитической реакции и остается в верхнем слое почвы в виде  $Se^{4+}$ . В результате десорбции и миграции РЗЭ по профилю почвы Се заметно истощается с глубиной (горизонт С). Фракционирование легких и тяжелых РЗЭ с глубиной лучше всего иллюстрируется увеличением отношения La/Yb с 0,91–11,20 (А) до 2,53–18,29 (С). Это говорит о легкой транспортировке ЛРЗЭ по профилю почвы. Характер концентрации РЗЭ в корнях *D. linearis* был сходен с таковым в почвах. Кроме того, корни характеризуются большим содержанием средних РЗЭ по сравнению со стеблями, соцветиями и листьями. Это говорит о большей мобильности легких РЗЭ в надземной части, вероятно, в форме растворимых комплексов металлов (Zhenggui et al., 2001)

Различные исследования показали, что надземные части большинства растений обогащены легкими РЗЭ с отчетливой отрицательной Се аномалией. Однако надземные части пшеницы, а также надземные части и корни риса характеризуются положительной аномалией Eu (Liang et al., 2008). Другой проблемой является форма и транспортировка РЗЭ в системе почва-растение. Модель фракционирования РЗЭ в растениях, представленная Liang et al. (2008) предполагала следующие пути: РЗЭ входят в ксилему в форме свободных ионов; селективная адсорбция-осаждение в клеточных стенках (адсорбция сильнее при низком рН, тогда как более высокий рН способствует осаждению); фракционирование легких/средних РЗЭ в надземных частях растений (металлы с высокой способностью к комплексообразованию более подвижны и преимущественно транспортируются во внешние части).

Кожевниковой Н. М. (2012) на примере концентрирования четырех РЗЭ (La, Ce, Nd, Sm) показаны барьерные функции у растений. Причем отмечается, что концентрирование в корневой части растения происходит больше на ранних фазах развития. В надземной же части концентрирование происходит в фазе полной спелости.

Способность связывания редкоземельных элементов с металлоорганическими комплексами (Fedotov et. al., 2019) обуславливает биодоступность лантаноидов для растений. Редкоземельные элементы, внесенные в почву с удобрениями, связаны с железомарганцевыми оксидами, органическим веществом и сульфидами. Часть из них остается в водорастворимой, обменной и карбонатно-связанной форме, которые считаются доступными для растений. Редкоземельные элементы, попадающие в почву в результате антропогенной деятельности, имеют более растворимые и реактивные формы, чем металлы естественного происхождения, а значит, оказываются более биологически доступны (Котельникова, 2019).

Таблица 2.4 Содержание редкоземельных элементов в биоте

Объект	Биота										
	Съедобные грибы, мкг/кг	Белый гриб ( <i>Boletus edulis</i> ) мкг/кг	Мох, мг/кг	Лишайник, мг/кг	Мох ( <i>Pleurozium schreberi</i> ), мг/кг	Мхи и лишайники, мг/кг	Древесные растения, мг/кг	Белый клен, листья мкг/кг	Ель обыкновенная, хвоя, мг/кг	Лиственница, опад, мг/кг	Хвощ полевой, мг/кг
Пункт наблюдения	Северная Польша		Канада		Польша	Финляндия	США			Швейцария	Сибирь
Автор	Falandysz et al., 2001		Chiarenzelli et al. 2001		Dolegowska, Migaszewski, 2013	Kabata-Pendias, 2011			Wyttenbach et al., 1996	Pokrovsky et al., 2006	Kabata-Pendias, 2011
La	5,3-70	27	2,16	1,9	0,789	13-150	30-300	1878	0,078	0,651	1-30
Ce	9,3-160	56	6,35	5,32	1,54	9-280	н.д.	3426	0,06	1,443	1-90
Pr	1,7-58	6,5	0,45	0,414	0,184	1,2-31	700	н.д.	н.д.	0,182	0,5-6
Nd	6,7-67	23	1,845	1,682	0,624	8-150	н.д.	1797	0,053	0,825	3-50
Sm	12-14	7,3	0,35	0,312	0,141	2-40	200-700	459	0,013	0,214	2-4
Eu	0,7-2,2	1,9	0,092	0,079	0,038	1-8,7	н.д.	92,5	0,003	0,069	1-2
Gd	1,4-9,5	8,1	0,296	0,235	0,152	2-28	<100-300	н.д.	н.д.	0,239	3-8
Tb	0,8-1,6	1,3	0,047	0,039	0,02	0,3-3,3	н.д.	70,3	0,003	0,041	1-2
Dy	1,1-9,9	3,7	0,251	0,185	0,095	1,3-26	50-300	н.д.	н.д.	0,264	2-9
Ho	0,7-1,6	1,5	н.д.	н.д.	0,02	0,2-4,5	150	н.д.	н.д.	0,056	1-2
Er	0,7-4,5	2,9	0,141	0,093	0,053	0,6-13	<100-300	н.д.	н.д.	0,163	2-7
Tm	0,7-0,9	0,9	н.д.	н.д.	0,008	0,07-2,2	н.д.	н.д.	н.д.	0,023	1
Yb	0,7-3,4	2,2	0,135	0,087	0,044	0,5-26	300	152	0,008	0,151	1-2
Lu	0,7-1,2	н.д.	0,022	0,013	0,007	0,05-2,2	н.д.	15,8	0,009	0,022	н.д.
ΣРЗЭ	42,5-403,8*	142,3*	12,139	10,359	3,715	39,22-764,9*	1380-3050*	7890*	0,227	4,343	19,5-213*

Примечание: ΣРЗЭ с \* – по расчётам автора, согласно приведенным данным; < – значение ниже предела обнаружения; н.д. – нет данных; «...-...» – диапазон значений (минимум-максимум); «...±...» среднее и ошибка среднего

#### 2.4.2 Особенности концентрирования в организме человека

Содержание РЗЭ в органах и тканях человека, в целом отражает ландшафтно-геохимические и эколого-геохимические особенности региона, где проживает человек. Это хорошо иллюстрируют сравнения содержаний La и Ce в детских молочных зубах из Уганды и Великобритании. Зубы детей из Уганды показали в 4 раза большую концентрацию La, чем зубы детей из Великобритании, а концентрация Ce в детских зубах из Уганды, по сравнению с детскими зубами из Великобритании, была почти десятикратно выше (Brown et al., 2004).

Особенно наглядно связь концентрации редкоземельных элементов в организме человека с концентрацией данных элементов в среде обитания продемонстрирована в исследованиях, проведенных в Китае, в районах добычи РЗЭ. В окрестностях одного из таких предприятий, на территории Внутренней Монголии Китая определяли концентрацию элементов в волосах 118 местных жителей (Wei et al., 2013). Выявлено, что средние концентрации РЗЭ в волосах, как женщин, так и мужчин стали повышаться после открытия предприятия. При этом средние содержания легких РЗЭ (La, Ce, Pr и Nd) в волосах шахтеров было значительно выше, чем в волосах людей, не работающих на предприятии. Данные по возрастным группам показывают, что в организме и женщин и мужчин до 60 лет накапливаются преимущественно легкие РЗЭ. В то же время у мужчин, которые не подвергаются техногенному воздействию, с возрастом уменьшается концентрация тяжелых РЗЭ. Исследования в провинции Фучжоу (таблица 2.5), в районе рудников РЗЭ показали, что концентрации РЗЭ в крови местных жителей варьировались от 424,76 до 1274,80 мг/л, в волосах – от 0,06 до 1,59 мкг/г. При этом средняя концентрация РЗЭ в воде местных колодцев показала более чем 50-кратное превышение, в сравнении с питьевой водой города Фучжоу (Li et al., 2013).

Vocaturio et al. (1983) были проведены исследования уровней РЗЭ в биоптатах легких мужчины, подвергавшего в течение многих лет воздействию паров и пыли, содержащих РЗЭ, выделяемых углеродными дуговыми лампами, применяемых в фотогравировальных лабораториях. Рентгенограммы грудной клетки показали тяжелый фиброз легких, клинический анализ показал высокую концентрацию РЗЭ в биоптатах легких и лимфатических узлов по сравнению с соответствующими тканями 11 человек, не подвергавшихся воздействию. Исследование Porru et al. (2001) показало, что профессиональное воздействие РЗЭ, в частности церия, играет значительную роль в возникновении интерстициальных заболеваний легких. Концентрации Ce, La, Nd, Sm, Tb и Yb в легочной ткани рабочего были выше по сравнению с легочной тканью людей из контрольной группы.

Таблица 2.5 Содержание редкоземельных элементов в организме человека

Объект	Человек													
	Лимфатический узел, мг/кг		Легочная ткань, мг/кг		Реберная кость, мкг/кг	Волосы женщин, мкг/г		Волосы мужчин, мкг/г		Волосы шахтеров, мкг/г	Кровь, мкг/л	Волосы, мг/кг	Моча, мкг/л	Волосы, мг/кг
Пункт наблюдения	Рабочие	Контроль	Рабочие	Контроль		Район добычи	Контроль	Район добычи	Контроль					
Автор	Vocatur et al, 1983				Zaichick et al., 2011	Wei et al, 2013				Li et al., 2014			Meryem et al., 2016	
La	2,31	0,028	45,6	0,0166	20	0,16	0,15	0,19	0,15	0,37	17,07	0,108	0,104	0,237
Ce	4,903	0,093	166,5	0,0706	29	0,40	0,31	0,48	0,35	0,80	603,13	0,215	0,215	0,521
Pr	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	3,2	0,03	0,03	0,04	0,03	0,08	1,57	0,024	0,024	0,051
Nd	2,375	0,118	57,75	0,0462	11	0,13	0,15	0,16	0,12	0,31	4,57	0,079	0,105	0,205
Sm	0,321	0,0037	4,55	0,0025	1,4	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	0,67	0,017	0,031	0,032
Eu	0,0048	0,0044	0,0875	0,0012	<0,7	0,005	0,003	0,004	0,004	0,01	0,73	0,007	0,008	0,011
Gd	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	1,5	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	7,77	0,017	0,023	0,028
Tb	0,0016	0,0007	0,23	0,0017	0,41	0,001	0,001	0,002	0,001	0,002	0,67	0,004	0,006	0,005
Dy	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	2	0,006	0,004	0,01	0,01	0,01	1,17	0,015	0,021	0,022
Ho	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	<0,53	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,43	0,004	0,005	0,004
Er	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	1,1	0,02	0,02	0,04	0,03	0,04	5,4	0,011	0,016	0,009
Tm	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	<0,06	0,0003	0,000	0,001	0,0004	0,0004	0,33	0,002	0,004	0,001
Yb	0,0031	0,0097	0,252	0,0035	0,72	0,002	0,002	0,003	0,002	0,003	0,93	0,006	0,017	0,008
Lu	0,0005	0,0013	0,025	0,0004	<0,24	0,0003	0,0003	0,001	0,0004	0,0004	0,3	0,002	0,003	0,0003
ΣРЗЭ	9,92*	0,26*	275*	0,14*	70,33*	0,79*	0,71*	0,97*	0,73*	1,7*	644.73	0,512	0,58	1,13

Примечание: ΣРЗЭ с \* – по расчётам автора, согласно приведенным данным; < – значение ниже предела обнаружения; н.д. – нет данных; «...-...» – диапазон значений (минимум-максимум); «...±...» среднее и ошибка среднего

Использование Gd при магнитно-резонансной томографии повышают интерес к оценке его накопления в костной ткани пациентов. Интерес к изучению аккумуляции La в костной ткани пациентов, связан с проведением им процедуры гемодиализа, после обработки карбонатом лантана в качестве фосфатного связующего. Было показано, что после таких процедур содержание Gd и La в костной ткани пациентов на два-три порядка выше нормальных. Накопление РЗЭ может влиять на качество и здоровье костей, похожим образом как другие потенциально токсичные микроэлементы. Кроме того, было проведено исследование по оценке распределения Gd в тонких срезах мозга человека, получавших контрастные вещества на основе Gd. В результате концентрация Gd в разных областях мозга выше 800 нг/г отмечается спустя более чем два года после последнего применения контрастных веществ (Fingerhut et al., 2018).

Редкоземельные элементы обнаружены в женском грудном молоке. Так, при исследовании женского молока у жительниц г. Томска определены содержания La, Ce, Sm, Yb, Lu, Tb, Eu. При этом показано, что концентрация их в грудном молоке не только различалась у женщин из разных районов города, но также менялась в зависимости от срока лактации (Станкевич и др., 2013). По данным Игнатовой Т.Н., системы организма человека по мере снижения концентрации РЗЭ можно выстроить в следующем порядке: дыхательная, эндокринная, пищеварительная, покровная и опорно-двигательная, мочеполовая, крово- и лимфообращения, центральная нервная система (Игнатова, 2010). Анализ элементного состава щитовидной железы показал (Денисова и др., 2010, 2013), что данный орган является органом-носителем многих микроэлементов и одновременно органом-концентратором ряда редких элементов, а также La и Sm. При патологиях этого органа в нем обнаруживаются в составе лантаноидов дополнительно – Ce, Lu и Yb. Работы Паничева А.С. показывают новые данные о распространенности РЗЭ и их биологических свойствах. Они позволяют по-новому посмотреть на собранные ранее разными исследователями факты, связанные с изучением феномена геофагии среди животных и людей (Panichev, 2015; Panichev et al., 2016; Panichev et al., 2021).

*Таким образом, неоднозначное поведение редкоземельных и радиоактивных элементов в объектах живой природы представляет особый интерес. Характер их поведения в окружающей среде во многом определяется их геохимическими свойствами. Данные о влиянии РЗЭ на живые организмы противоречивы. Отмечаются как положительные, так и негативные аспекты влияния РЗЭ. Кроме того, особое внимание стоит уделить рассмотрению взаимосвязи РЗЭ, Th и U при изучении живого вещества на локальных территориях с природно-техногенными аномалиями.*



### 3 МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

#### 3.1 Фактический материал исследования

При выполнении работ были соблюдены общие методологические принципы выполнения эколого-геохимических исследований (Эколого-геохимические..., 2006). Фактический материал, отобранный и проанализированный при личном участии автора в период с 2015 по 2019 гг., представлен в таблице 3.1. Дополнительный материал, использовавшийся в работе, который был обобщен автором, указан в таблице 3.2. Схема размещения точек отбора представлена на рисунке 3.1.

Таблица 3.1 Фактический материал

Объект исследования	Кол-во проб	Место отбора	Вид анализа
Почва	24	Томская область	ИСП-МС
	42	Кемеровская область	
Лабазник вязолистный ( <i>Filipendula ulmaria</i> (L.) Maxim)	55	Томская область	
	121	Кемеровская область	
Волосы человека	42	Томская область	
	39	Кемеровская область	
<b>Итого:</b>			<b>323</b>

Таблица 3.2 Фактический материал, обобщенный автором

Объект исследования	Кол-во проб	Место отбора	Вид анализа	Организации и специалисты, предоставившие материал
Почва	184	Томская область	ИНАА	Отделение геологии (ГЭГХ) НИ ТПУ
Солевые отложения природных пресных вод (накипь)	278			
Лабазник вязолистный ( <i>Filipendula ulmaria</i> (L.) Maxim)	42			
Волосы человека	562			
Кровь человека	211			Отделение геологии (ГЭГХ) ТПУ; СибГМУ; Ильинских Н.Н., Ильинских Е.Н., Матковская Т.В., сотр. медучреждений нас. пунктов Томской области
<b>Итого:</b>				<b>1277</b>

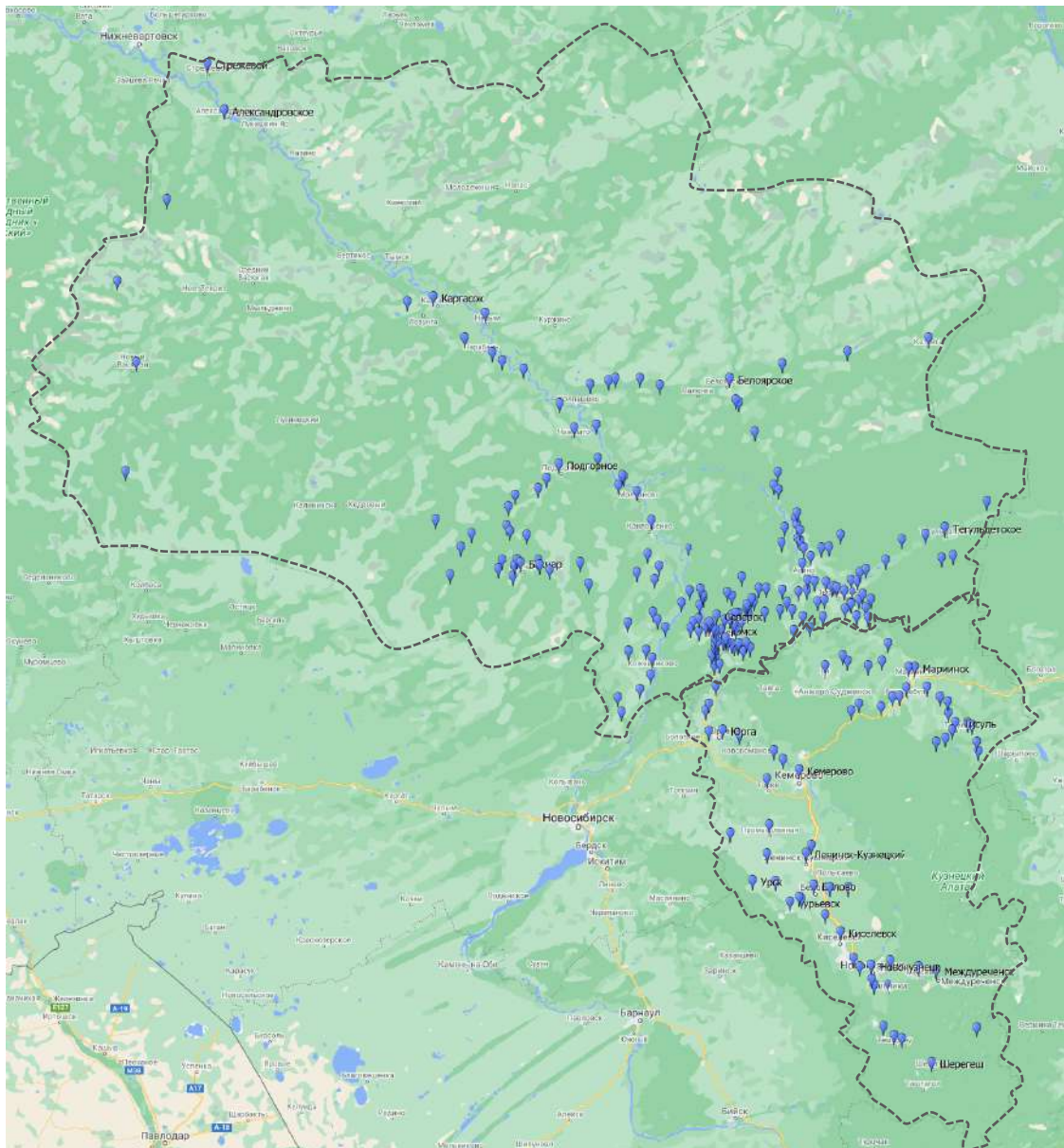


Рисунок 3.1 Схема размещения точек отбора исследуемого материала (на основе карты maps.google.ru с дополнениями автора)

**Травянистые растения.** Таволга вязолистная, или Лабазник вязолистный, или Таволожник (*Filipendula ulmaria (L) Maxim*) многолетнее травянистое растение семейства Розовые (*Rosaceae*). Растёт по сырым низинным и послелесным лугам и низинным травяным болотам, на опушках заболоченных лесов, в пойменных и влажных тенистых лесах, по берегам водоёмов и канавам. В лекарственных целях используют все части растения – траву, цветки и корни. Таволга входит в официальную фармакопею многих стран Западной Европы, но особенно широко её применение в народной медицине. Данное растение представляет интерес в качестве индикатора состояния окружающей среды в силу своей распространенности и простоты отбора проб (Барановская, 2011; Черненькая, 2016 и др.). Отбор проб проводился в соответствии с ГОСТ

24027.0-80 в период цветения – начала плодоношения – в летний период. Пробоподготовка включала высушивание при комнатной температуре и измельчение.

**Почва.** Отбор почвы был проведен в соответствии с ГОСТ (ГОСТ 17.4.3.01-2017; ГОСТ 17.4.4.02-2017), а также методическими наработками коллектива ИМГРЭ (Комплексная ..., 1997) в местах отбора растительного материала, методом «конверта» из пяти точек, глубина составляла около 10 см – верхний плодородный слой. Пробоподготовка включала: предварительное высушивание почвы, удаление сторонних включений, просеивание на сите диаметром отверстий в 1 мм, истирание до состояния «пудры» в виброистирателе.

**Солевые отложения природных пресных вод (накипь).** Отбор, пробоподготовка и анализ солевых отложений природной пресной воды проводились по методике, изложенной в патенте «Способ определения участков загрязнения ураном окружающей среды (2007)». В соответствии с методикой пробы отбирались из бытовой посуды, в которой кипятилась вода. В каждом случае фиксировался тип посуды и глубина залегания водоносного горизонта, откуда бралась питьевая вода. Пробоподготовка включала высушивание пробы при комнатной температуре, истирание в агатовой ступке до состояния пудры.

**Волосы человека.** При отборе волос человека действовали в соответствии с рекомендациями МАГАТЭ (1980). В выборку включались дети, в возрасте 2–16 лет, рожденные в данном населенном пункте и не имеющие изменений по медицинским показателям. Фиксировались сведения о человеке (полное имя, возраст, пол, адрес проживания и место рождения, а также наличие патологий и хронических заболеваний). Пробоподготовка заключалась в измельчении волос до сегментов длиной 0,5 см ножницами из нержавеющей стали.

**Кровь человека.** Отбор крови осуществлялся сотрудниками Сибирского государственного медицинского университета, а также фельдшерами и медсестрами сельских медицинских пунктов Томской области. Пробы крови отбирались из вены по 5 мл, с фиксированием анкетных данных, у детского и взрослого населения. Затем она высушивалась в муфельной печи при температуре 50°C до твердого состояния, истиралась в порошок в агатовой ступке.

### 3.2 Аналитические методы исследования

Количественное определение химических элементов проводилось с использованием инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Аналитические исследования проводились в аккредитованных лабораториях по аттестованным методикам с использованием стандартных образцов. Достоверность анализов подтверждалась контрольными определениями 5–10% проб изученных сред.

### 3.2.1 Инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА)

Метод инструментального нейтронно-активационного анализа проводился на базе исследовательского ядерного реактора ИРТ-Т в ядерно-геохимической лаборатории (ЯГЛ) Национального исследовательского Томского политехнического университета (аттестат аккредитации RA.RU.21AB27 от 08.04.2015); аналитики – с. н. с. А.Ф. Судыко и Богутская Л.Ф.) в соответствии инструкции НСАМ ВИМС № 410-ЯФ. Плотность потока тепловых нейтронов в канале облучения составляла  $2 \cdot 10^{13}$  нейтр./ $(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ . Измерения проводились на гамма-спектрометре с германий-литиевым детектором ДГДК-63А. Исследования проводились с использованием стандартного образца сравнения – лист березы (рисунок 3.2). Предел обнаружения элементов в зависимости от их активационных свойств и состава матрицы анализируемой пробы в основном колеблется от  $n \cdot 1$  до  $n \cdot 10^{-6} \%$ .

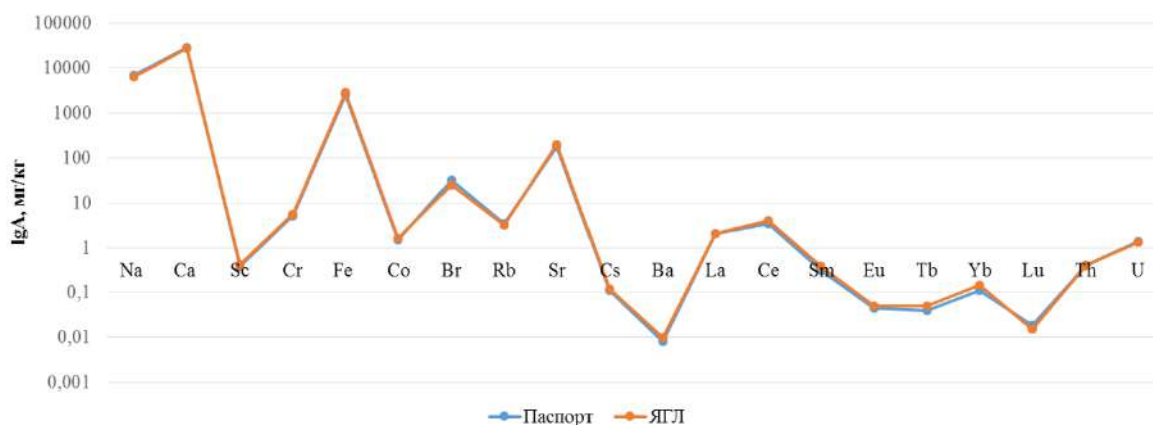


Рисунок 3.2 Сопоставление результатов ИНАА (паспорт-стандарт МАГАТЭ «Листья березы»; ЯГЛ – ядерно-геохимическая лаборатория ТПУ)

Пробоподготовка для ИНАА проходит в несколько этапов: берется упаковка из алюминиевой фольги (размер 3\*3 см), обработанная спиртом; пинцетом формируется пакетик; далее определяется вес фольги (мг); на пакетике проставляется шифр пробы; проба упаковывается и определяется вес пробы и общий вес.

### 3.2.2 Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС)

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) – современный метод определения элементов в малых (мкг/кг) и сверхмалых (нг/кг и менее) концентрациях. Он основан на использовании индуктивно-связанной плазмы в качестве источника ионов и масс-спектрометра для их разделения и детектирования и позволяет определять практически все химические элементы в одной навеске за минимальный промежуток времени (около 1 мин.).

Анализ проводился в аккредитованной проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Инженерной школы природных ресурсов, ТПУ (Аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.511901) и аналитическом центре ООО «Химико-аналитический центр «Плазма», г. Томск (Аттестат аккредитации RA.RU.516895 от 24.03.2016).

Сходимость результатов инструментального нейтронно-активационного анализа и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой представлены на рисунке 3.3 и позволяют говорить об удовлетворительной сходимости по большинству определяемых химических элементов, в том числе по редкоземельным элементам, Th и U.

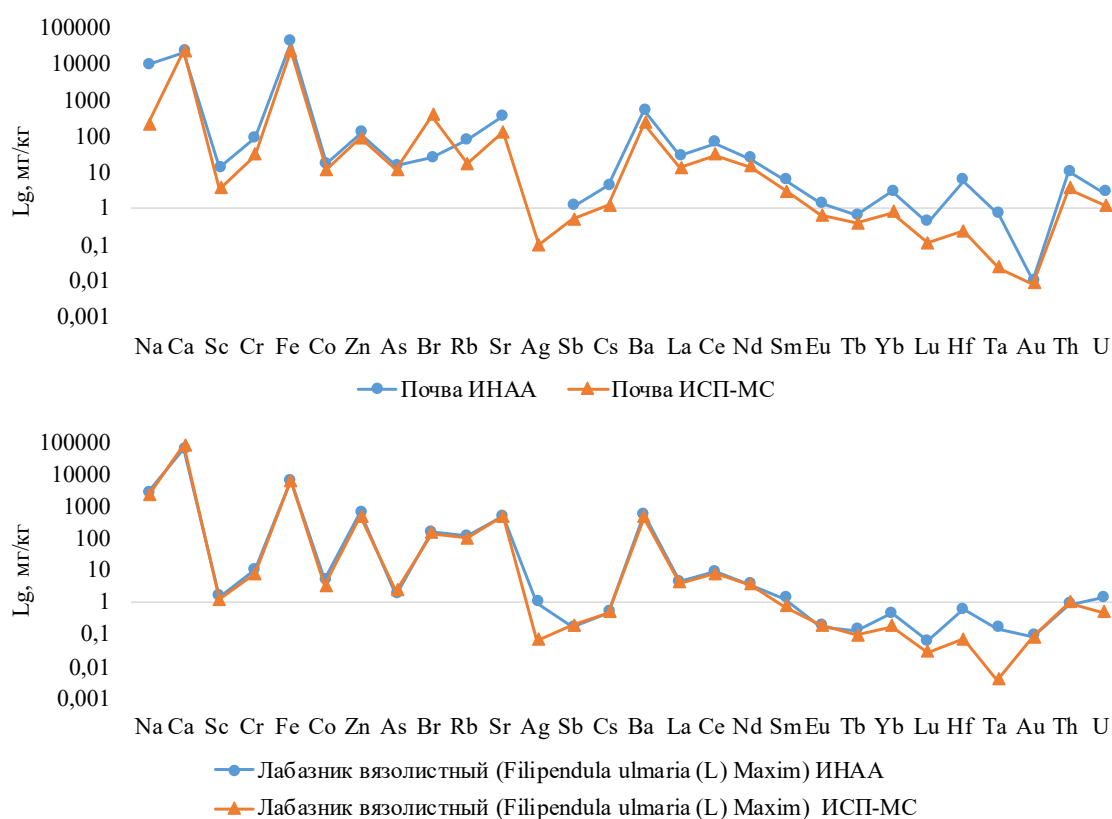


Рисунок 3.3 Сопоставление результатов ИНАА и ИСП-МС

Пробоподготовка для ИСП-МС включает следующие этапы: навески сухой пробы помещали в пробирку, добавляли  $\text{HNO}_3$ , затем добавляли  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Пробирки помещали в печь и выдерживали при  $160^\circ\text{C}$  в течение 30 мин.

### 3.3 Методика обработки результатов аналитических исследований

Обработка результатов аналитических исследований проводилась при помощи Statistica 7, офисного пакета Microsoft Office (Excel, Word 2016). Статистическая обработка результатов проводилась по следующим параметрам: оценка числовых характеристик содержаний химических элементов (среднее геометрическое, стандартное отклонение, минимальные и

максимальные значения, коэффициент вариации). Соответствие распределения химических элементов гипотезе нормального закона распределения проводилось с использованием критерия Колмогорова-Смирнова (при  $n > 50$ ) и Шапиро-Уилка (при  $n > 50$ ). Оценка значимости различий выборочных совокупностей выполнена с использованием критерия Краскел-Уоллиса. Различия принимались значимыми при  $p$ -уровне  $p < 0,05$ . Оценка характера и силы взаимосвязи между химическими элементами проводилось с использованием критерия Спирмена.

Для лабазника вязолистного (*Filipendula ulmaria (L) Maxim*) для сопоставления с другими данными было рассчитано содержание в сухом веществе:

$$C_{с.в} = C_3 * K_{оз},$$

где  $C_3$  – содержание химического элемента в золе растений,  $K_{оз}$  – коэффициент озоления, равный частному от деления веса золы на вес навески сухого материала, взятого для озоления.

Для определения статистически значимых аномальных содержаний химических элементов были выделены значения отличные от:

$$C_a = X * \varepsilon,$$

где  $x$  – среднее геометрическое содержание химического элемента;  $\varepsilon$  – стандартный множитель (антилогарифм стандартного отклонения (Перельман, Касимов, 1999).

Для выявления геохимических аномалий был рассчитан коэффициент концентрации ( $K_k$ ):

$$K_k = C/C_{\phi},$$

где  $C$  – содержание химического элемента в исследуемой среде,  $C_{\phi}$  – его фоновое содержание. В качестве фонового содержания в работе использовались среднее геометрическое значение, рассчитанное для всей выборки; а также кларк ноосферы по Глазовской (1988). Для лабазника вязолистного (*Filipendula ulmaria (L) Maxim*) дополнительно использовалось среднее содержание химических элементов в «эталонном растении» по В. Markert (1992).

Были определены коэффициенты биологического поглощения, относительно почв:

$$КБП = C_3 / C_{п},$$

где  $C_3$  – содержание химического элемента в золе растений,  $C_{п}$  – содержание химического элемента в почве, на которой произрастает растение.

Для устранения характерного для РЗЭ распределения была проведена нормализация на североамериканский сланец (NASC). Также были рассчитаны значения цериевой ( $\delta Ce$ ) и европиевой ( $\delta Eu$ ) аномалии, значения отношения легких к тяжелым РЗЭ по следующим формулам:

$$\delta Ce = Ce/Ce_N / (1/2 * La/La_N + 1/2 * Nd/Nd_N),$$

$$\delta Eu = Eu/Eu_N / (1/2 * Sm/Sm_{NC} + 1/2 * Gd/Gd_N),$$

$$ЛРЗЭ/ТРЗЭ_N = (La/La_N + 2 * Pr/Pr_N + Nd/Nd_N) / (Er/Er_N + Tm/Tm_N + Yb/Yb_N + Lu/Lu_N),$$

где  $N$  – значение элемента в эталонном образце.

Соотношения редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов часто применяются для выявления особенностей компонентов природной среды. Такие показатели также являются индикатором смены геохимических условий (Эколого-геохимические..., 2006; Барановская и др., 2015). Нами были использованы такие отношения как  $La/Ce$ ,  $La/Yb$ ,  $La+Ce/Sm+Eu$ ,  $La+Ce/Yb+Lu$ ,  $Th/U$ , а также сумма редкоземельных элементов:  $\Sigma PЗЭ$ .

*Таким образом, работа основана на материале, отбор и пробоподготовка которого были осуществлены согласно отработанным методикам. Современные методы аналитического исследования наряду с использованием современного программного обеспечения и традиционных методов статистической обработки данных, позволяют говорить об удовлетворительной сходимости и воспроизводимости полученных данных, что обеспечивает достоверность приводимых результатов и защищаемых положений.*

### **3.4 Эколого-геохимическая характеристика территории исследования**

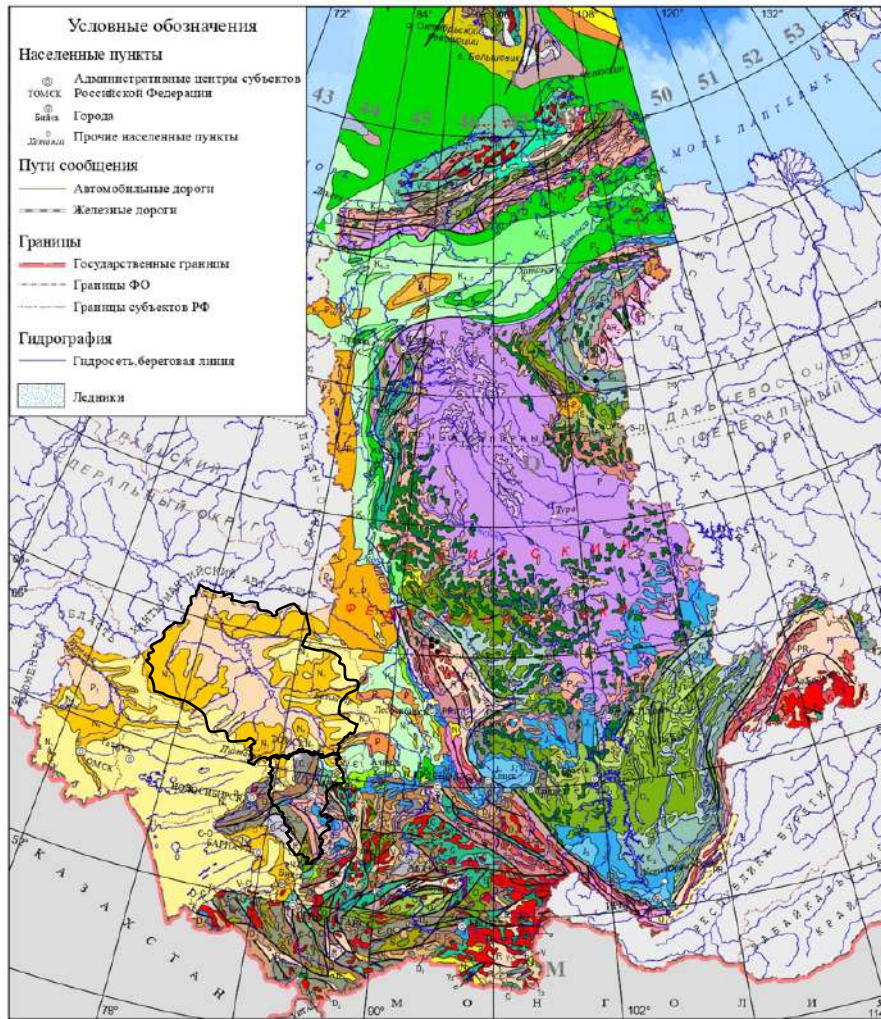
В административном отношении территория исследования представлена Томской и Кемеровской областями. Территория Томской области представлена в основном равнинным, низменным рельефом. Выходы дочетвертичных пород встречаются довольно редко и приурочены к рекам Оби, Томь, Яя, Кия и к среднему течению реки Чулым. Болота широко распространены на водораздельных пространствах, в особенности на Обь-Тымском и Кеть-Тымском водоразделах. На них развиваются мощные торфяники. Описываемая территория имеет двухъярусное строение. Фундамент сложен протерозойскими, палеозойскими и частично триасовыми образованиями, перекрытыми мощным чехлом мезозойско-кайнозойских отложений (рисунок 3.4). На территории прослеживаются разнообразные по составу и возрасту интрузивные комплексы. В их размещении наблюдаются некоторые общие закономерности, в частности, в восточной части территории, характеризующейся фемическим составом и эвгеосинклинальным профилем салаирско-каледонского этапа развития, интрузивные образования разнообразны – от ультраосновных до кислых с широким диапазоном. На западе территории, где преобладают позднегерцинские структуры с миогеосинклинальным характером развития, размещены в основном гранитоидные интрузии и в меньшей мере дайки основных пород (Объяснительная записка. Лист О-(44), 45-Томск, 1988).

Территория Кемеровской области охватывает сложнейший узел сочленения разновозрастных и разнотипных геологических структур (Объяснительная записка. Лист N-(44), 45-Новосибирск, 1988). Салаирский кряж сложен складчатыми палеозойскими кристаллическими известняками, песчаниками, сланцами, туфами и гранитами, которые во многих местах выходят на поверхность (рисунок 3.4). Кузнецкая котловина по геологическому

строению представляет межгорную впадину геосинклинального типа, выполненную мощной толщей осадков различного возраста. Начало образования впадины относится к началу кембрия. В пределах ее в основном развиты породы верхнепалеозойского возраста, сильно дислоцированные, особенно по краям впадины, и включающие пласты углей. Мощность угленосных отложений 6–10 км. Кузнецкий Алатау сложен кембрийскими мраморами и силурийскими сланцами, порфиритами и туфами. Местами они прорваны гранитными интрузиями и перекрыты куполами базальтов и диабазов. В западной части Кузнецкого Алатау развиты известняки и песчаники. Пески и глины юрского возраста распространены по течению ряда рек. Мезозойские отложения встречаются только на севере Кузнецкого Алатау. Преобладающими горными породами в Горной Шории являются девонские сланцы, местами прорванные гранитами. Коренные горные породы почти везде покрыты мощным плащом бурых глин. На наиболее возвышенных местах и крутых склонах коренные породы выходят на дневную поверхность. Легко размываемые породы: известняки, известняковые и хлористые сланцы – встречаются редко.



СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ОКРУГ И ПРИЛЕГАЮЩИЕ АКВАТОРИИ  
ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ КАРТА



Карта подготовлена ФГБУ "ВСЕГЕИ" в рамках выполнения Государственного задания Федерального агентства по недропользованию от 26.12.2019 г. № 049-00017-20-04 (в ред. от 13.10.2020 № 049-00017-20-06). Составлена по "Геологической карте России и прилегающих акваторий" масштаба 1:10 000 000, редакция-восстановлена: Р. И. Соколов, Б. Г. Лопатин, П. М. Галева. Ответственный редактор А. А. Смыслов, 1995 г.

Рисунок 3.4 Геологическая карта Сибирского федерального округа (на основе ГИС-Атласа «Недра России» с дополнениями автора)

Автором в работе используется физико-географическое районирование Западной Сибири, предложенное Григор Г.Г. и Земцовым А.А. (1961). Ими на основе серии карт (геоморфологическая, гидрологическая, климатическая, почвенная и геоботаническая), составленными научными работниками Томского государственного университета, разработано комплексное районирование. В основу районирования Западной Сибири Григор и Земцова (1961) положены два фактора, определяющих особенности почвенно-растительного покрова: геолого-геоморфологический и биоклиматический. Были выделены широтные физико-географические зоны. Некоторые зоны разделены на подзоны, а внутри зональных единиц выделены округа и районы. Выделение физико-географических зон и подзон в значительной степени определялось характером и ходом развития экзогенных факторов. Физико-географические зоны и подзоны почти совпадают с мерзлотными зонами, к которым приурочены определенные криогенные явления и формы рельефа. Тесно связаны с природными особенностями зон болотообразовательные процессы и торфонакопление (Григор и Земцов, 1961). Территория Томской и Кемеровской областей административно располагается в границах III, IV, V и VII зон, согласно физико-географического районирования Григор и Земцова (1961) (рисунок 3.5). Для каждой из этих зон, авторы приводят подробную характеристику.

### **III. Зона Тайги:**

*IIIб Подзона кедрово-сосновых заболоченных лесов.* Плоская пологохолмистая равнина, сложенная четвертичными отложениями – песками и валунными суглинками максимального оледенения. Почвы подзолистые в сочетании с торфяно-болотными, подзолисто-глеевыми и дерново-подзолистыми (IIIб<sub>10</sub> Нижнеиртышско-Обский округ. Районы: 3 – Юганский, 4 – Приобский);

*IIIв Подзона хвойно-березовых лесов.* Пологоволнистая равнина, сложенная озерно-аллювиальными и частично флювиогляциальными песками и суглинками (IIIв<sub>13</sub> Средне-Иртышский округ. Районы: 12 – Васюганский, 13 – Бакчарско-Чаинский, 14 – Нижне-Кетский; IIIв<sub>14</sub> Кас-Кетский округ. Районы: 15 – Кетско-Чулымский).

**IV. Зона лиственных лесов.** Плоская пологоволнистая равнина, сложенная аллювиально-озерными отложениями. Почвы серые лесные в сочетании с дерново-подзолистыми, торфяно-болотными, луговыми почвами и оподзоленными черноземами (IV<sub>16</sub> Обь-Тобольский округ. Районы: 22 – Шегарский, 23 – Томский (подтаежный); IV<sub>17</sub> Чулымско-Енисейский округ. Районы: 24 – Кия-Яйский, 25 – Четь-Тегульдетский).

**V. Зона лесостепи.** Преимущественно равнина, сложенная четвертичными аллювиально-озерными отложениями. Почвы – оподзоленные выщелоченные черноземы (на севере) и выщелоченные и обыкновенные черноземы (на юге):

*Va Подзона северной лесостепи.* В нее, кроме равнинных районов, входят Салаирский кряж и Кузнецкая котловина. Салаирский кряж – волнисто-увалистое плато, глубоко расчлененное долинно-балочной сетью, с высотами до 600 м, сложенное палеозойскими песчаниками и сланцами с гранитными интрузиями. Почвы глубоко оподзоленные суглинистые и серые лесные. Кузнецкая котловина – слабо расчлененная равнина с небольшими колебаниями высот. Имеются гряды высоких холмов. Почвы – слабо выщелоченные черноземы на лёссовидном суглинке (районы: 43 – Салаирский (Салаирский кряж), 44 – Кузнецкий (Кузнецкая котловина), 45 – Беркульско-Тисульский).

**VII. Горная область Кузнецкого Алатау.** Занимает возвышенные части Кузнецкого Алатау с высотами до 2200 м. Геологическое строение области сложное. Горы являются мощным конденсатором влаги. Почвы подзолистые, под черневой тайгой – глубокоподзолистые при глинистом механическом составе.

Для районирования Томской и Кемеровской областей по уровням содержания РЗЭ, Th и U нами был применен подход, охватывающий большие по площади территории, а именно природные районы, согласно описанному выше физико-географическому районированию, которые были объединены нами в 4 крупные группы районов (рисунок 3.6). Так, районы зоны тайги (III), подзон кедро-сосновых заболоченных лесов (IIIб) и хвойно-березовых лесов (IIIв) объединены в **I группу районов** (Юганский (3), Васюганский (12), Бакчарско-Чаинский (13)). Два района из подзоны хвойно-березовых лесов (IIIв) были выделены во **II группу районов** (Нижне-Кетский (14) и Кетско-Чулымский (15)), что обусловлено специфичной эколого-геохимической обстановкой на территории данных районов (Рихванов, 1997). Районы, относящиеся к зоне лиственных лесов (IV), нами были выделены в **III группу районов** (Шегарский районы (22), Томский (23), Кия-Яйский (24) Четь-Тегульдетский (25)). Районы зоны лесостепи (V), подзоны северной лесостепи (Va) объединены в **IV группу районов** (Салаирский (43), Кузнецкий (44), Беркульско-Тисульский (45)).

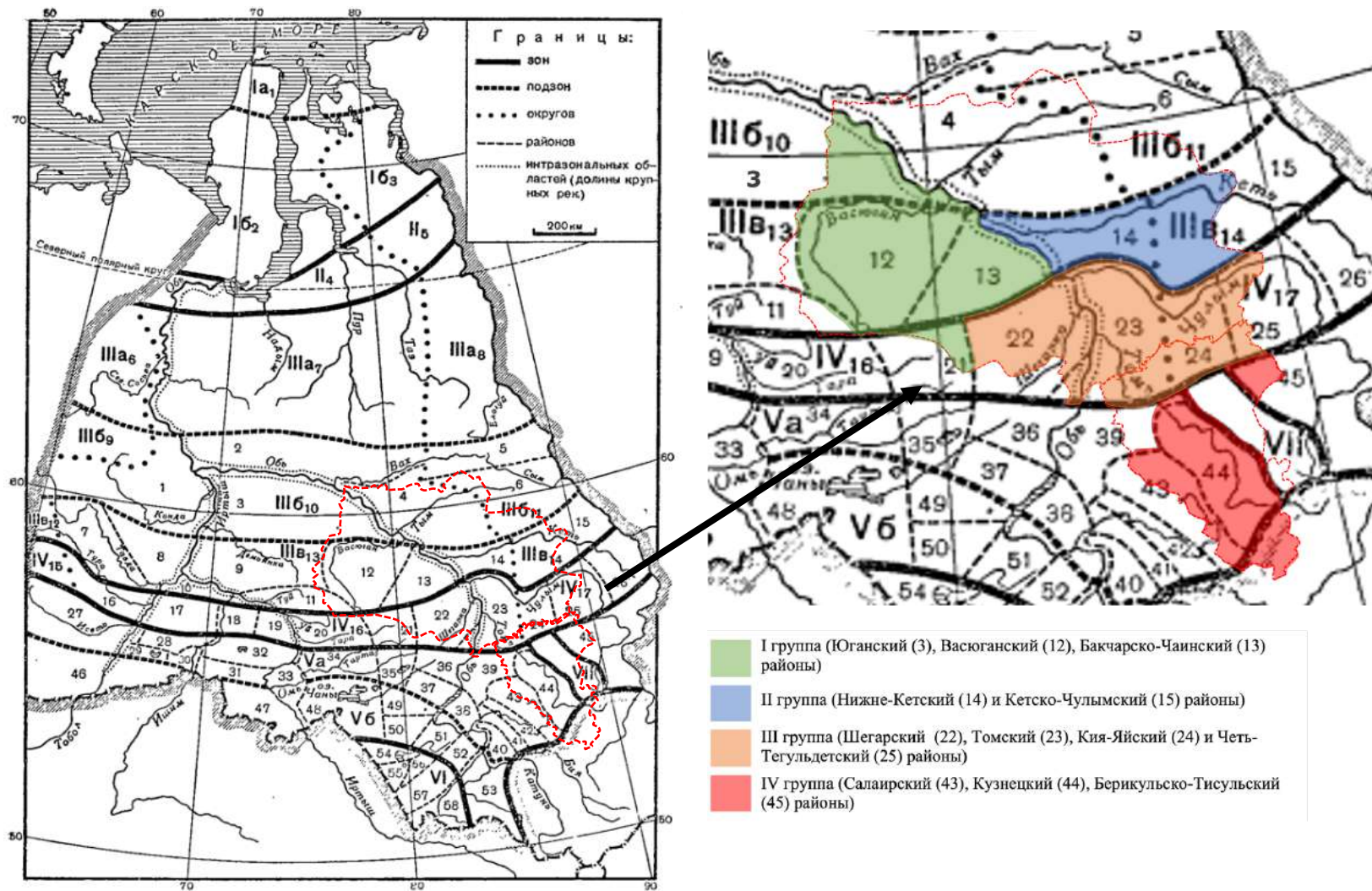


Рисунок 3.5 Физико-географические районы Западной Сибири (Григор, Земцов, 1961) (с дополнениями автора)

Помимо природных факторов, формирующих элементный состав компонентов природной среды, в выделяемых нами группах районов, Томская и Кемеровская области представляют особый интерес вследствие присутствия потенциальных источников поступления РЗЭ, Th и U в живые организмы. На территории Томской области локализуется крупнейшее месторождение железных руд (рисунок 3.6). Бакчарский рудный узел расположен в юго-восточной части Западно-Сибирского железорудного бассейна в 200 км на северо-запад от Томска. Железоносные отложения являются типичными осадками прибрежно-морских фаций – гравелитами, оолитовыми рудами, песчаниками, алевролитами и глинами. При изучении минералов редкоземельных элементов (РЗЭ) в ооидальных месторождениях железняков Западно-Сибирского бассейна был идентифицирован фосфат легких редкоземельных элементов (ЛРЗЭ-фосфат). ЛРЗЭ-фосфат входит в состав железистых ооидов, пелоидов и онкоидов и образует устойчивую минеральную ассоциацию с гидроксидами железа (гетитом и его гидратированными аморфными производными) и богатыми железом слоистыми силикатами (Fe-иллит-сметтит, шамозит) (Rudmin et al., 2019). В органоминеральной составляющей торфа восточной части Бакчарского рудного узла обнаружены фосфаты редких земель (Перегудина, Домаренко, 2016).

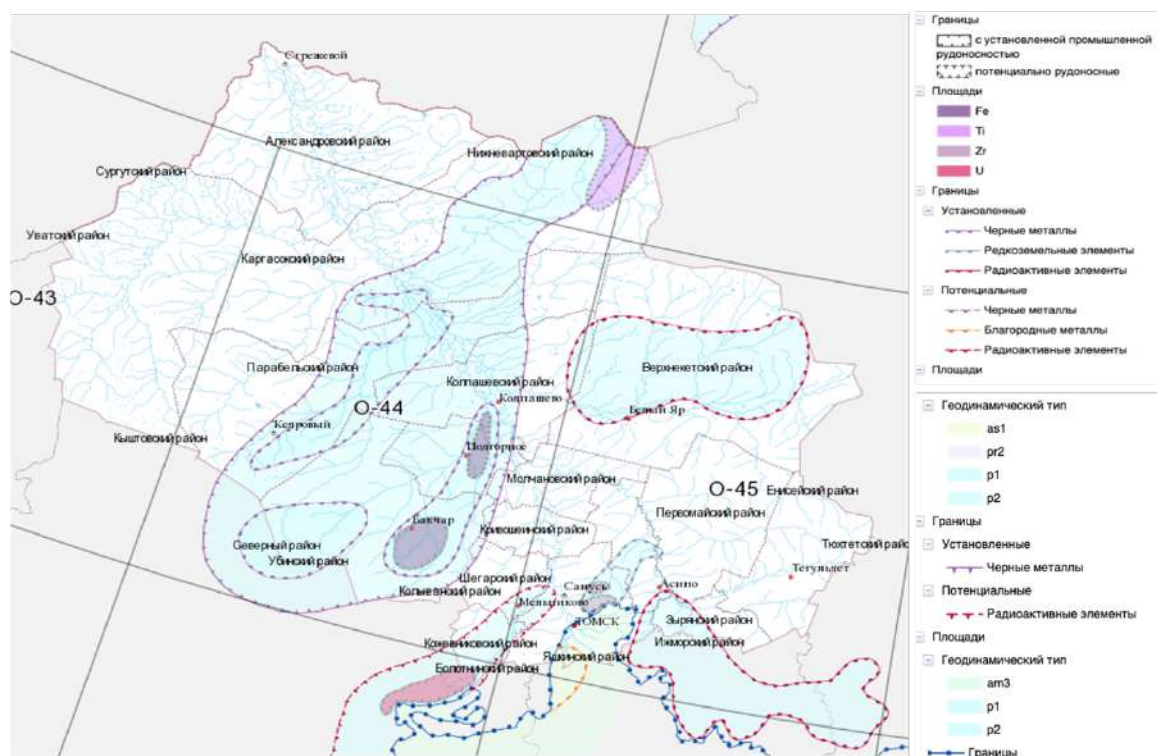


Рисунок 3.6 Карта минерагенического районирования (составлена на основе материалов ГИС-Атласа «Недра России» по состоянию на 01.09.2019 г. (ФГУП ВСЕГЕИ))

На территории Томской и Кемеровской областей распространены угольные залежи Центральной Сибири, которые характеризуются повышенными концентрациями РЗЭ, Th и U

относительно угольного кларка. В окружающую среду они могут поступать так же при сжигании углей (Арбузов, 2005; Арбузов, Рихванов, 2009; Юдович и др., 2004). В торфах Западной Сибири установлено, что основная масса РЗЭ связана с фракцией легкогидролизуемых и водорастворимых веществ и с органическим веществом. Среди минеральных форм РЗЭ в торфах преобладают фосфаты (монацит, ксенотим) и циркон. Отмечено разделение лантаноидов во фракциях группового состава торфа. Фракция водорастворимых и легкогидролизуемых веществ относительно обогащается легкими РЗЭ, а гуминовые вещества – тяжелыми РЗЭ (Арбузов и др., 2016). На территории Зырянского района Томской области расположено Яйское бурое угольное проявление, угли которого обогащены ураном и редкоземельными элементами (Шатилов, 2001; Эколого-геохимические..., 2006). Кроме того, к природным источникам РЗЭ относятся месторождения циркон-ильменитовых песков (рисунок 3.7), широко распространенных на территории Томской области (Рихванов и др., 2001; Рихванов, Перегудина, 2020). Разработка данных месторождений может способствовать вовлечению редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов в трофические цепи.

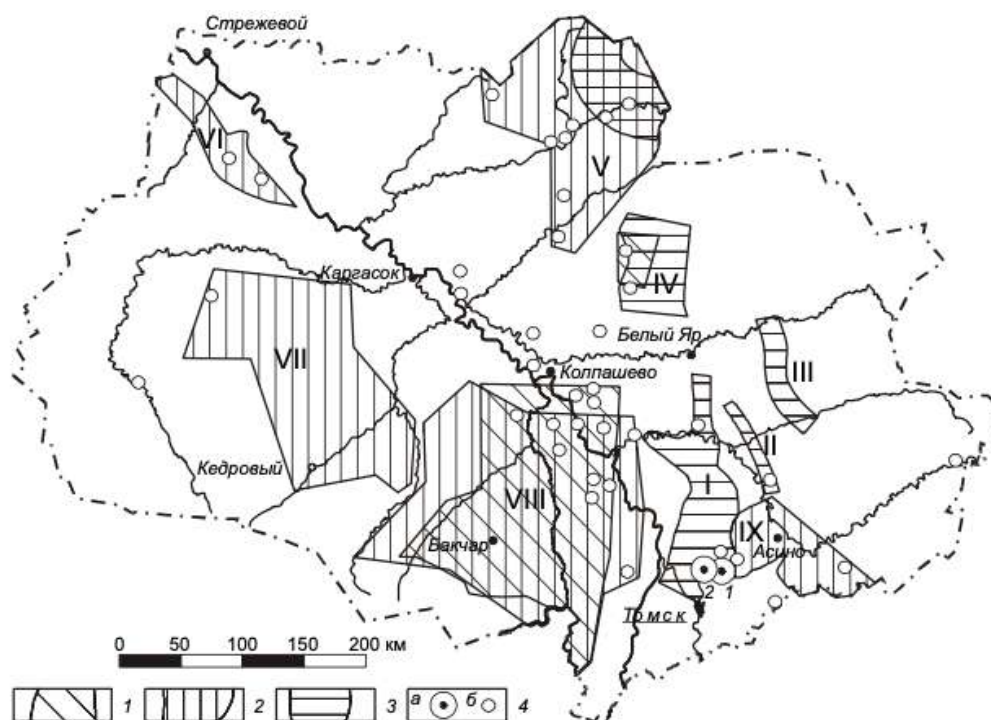


Рисунок 3.7 Схема расположения в пределах Томской области площадей распространения ильменит-цирконовых россыпей, проявлений и месторождений (Черняев и др., 2001)

*Примечание: 1–3 – площади распространения ильменит-цирконовых россыпей: 1 – позднемиоценового (маастрихт-датского) возраста (ганьковская свита и верхнесымская подсвита), 2 – ранне- и среднеэоценового возраста (люлинворская, кусковская и чурбикская свиты), 3 – позднеолигоценового возраста (туртасская, лагернотомская и тройгородская свиты).*

Названия прогнозных площадей: I – Обь-Чулымская, II – Чичка-Юльская, III – Кетско-Удуюльская, IV – Кетско-Пайдугинская, V – Тымская, VI – Ильяковская, VII – Нюрольско-Чижапская, VIII – Кенга-Бакчарская, IX – Кийско-Чулымская.

4 – месторождения (а) и проявления (б) россыпей циркона и ильменита (1 –Туганское, 2 –Георгиевское).

Особое место занимают техногенные источники, которые влияют на изменение закономерностей их миграции и концентрирования РЗЭ в живых организмах. На территории Томского района Томской области расположен Северный промышленный узел, где сосредоточено значительное количество промышленных объектов (рисунок 3.8). Крупным промышленным объектом ядерно-топливного цикла является Сибирский химический комбинат (СХК), нефтехимической отрасли – ООО «Томскнефтехим» («Сибур») и другие (Экология северного..., 1994; Эколого-геохимические..., 2006). Ведущая роль в процессах техногенной трансформации миграционных циклов на территории Кемеровской области принадлежит топливно-энергетическому комплексу, металлургической и химической промышленности (рисунок 3.9) (Грязнова, 2010; Рябов, Столбова, 2017).

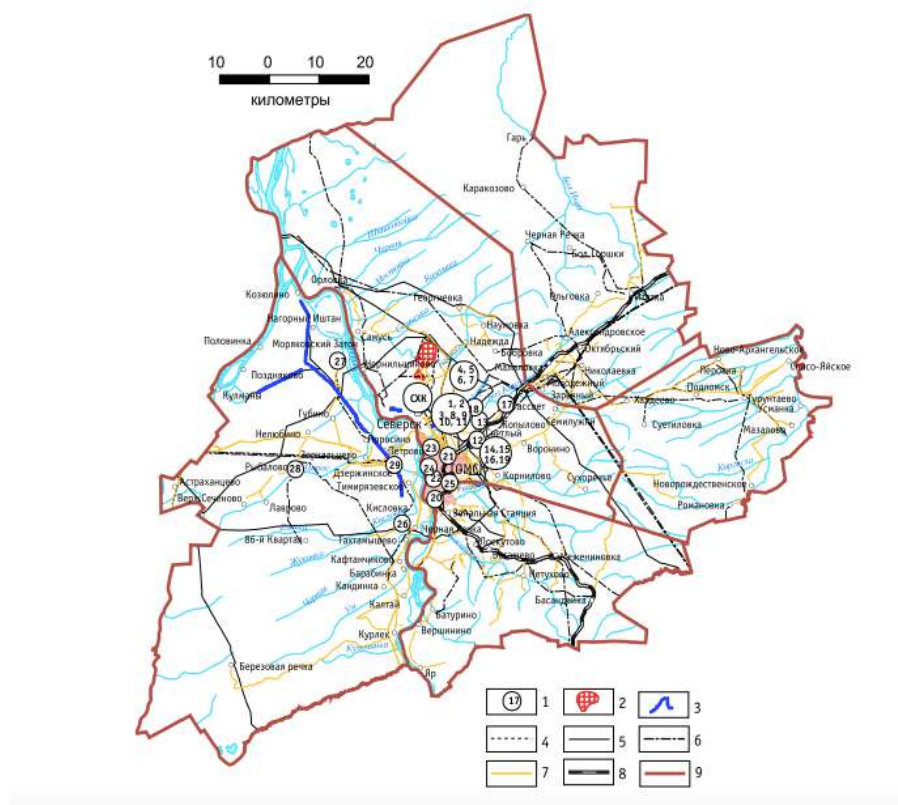


Рис. 3.8 Схема размещения основных промышленных производств на территории Томского района (ГУП ТЦ «Томскгеомониторинг» и кафедра ГЭГХ ТПУ)  
(Эколого-геохимические..., 2006)

Примечание: 1 – промпредприятия: 1) Томский нефтехимический комбинат; 2) ТЭЦ-3; 3) Тепличный комбинат; 4) Очистные сооружения ТНХК; 5) Золоотвал ТЭЦ-3; 6) Полигон промотходов; 8)

Животноводческая ферма совхоза-техникума; 9) База СУ-13 управления «Химстрой»; 10) База газоотдачи магистр. газопровода; 11) База агропромстроя; 12) Межениновская птицефабрика; 13) Совхоз «Томский»; 14) Помехохранилище Межениновской п/ф; 15) Городская свалка; 16) Пруд-накопитель свиноклекса; 17) Туганская птицефабрика; 18) Угольный склад; 19) Поля орошения свиноклекса; 20) ЗАО «ТИЗ»; 21) АООТ «Ролтом»; 22) ЗАО «Сибкабель»; 23) ОАО «Шпалозавод»; 24) ЗАО «Дрожжзавод»; 25) ГРЭС-2; 26) АБЗ («Ашот») (производство строительных материалов); 27) Судоремонтный завод; 28) Колбасный цех «Рыбаловский»; 29) АБЗ.

2 – площадки ЖРАО; 3 – эксплуатационные скважины водозаборов; 4 – линии связи; 5 – трубопровод; 6 – линии электропередачи; 7 – автомобильные дороги; 8 – железная дорога; 9 – границы медицинских округов

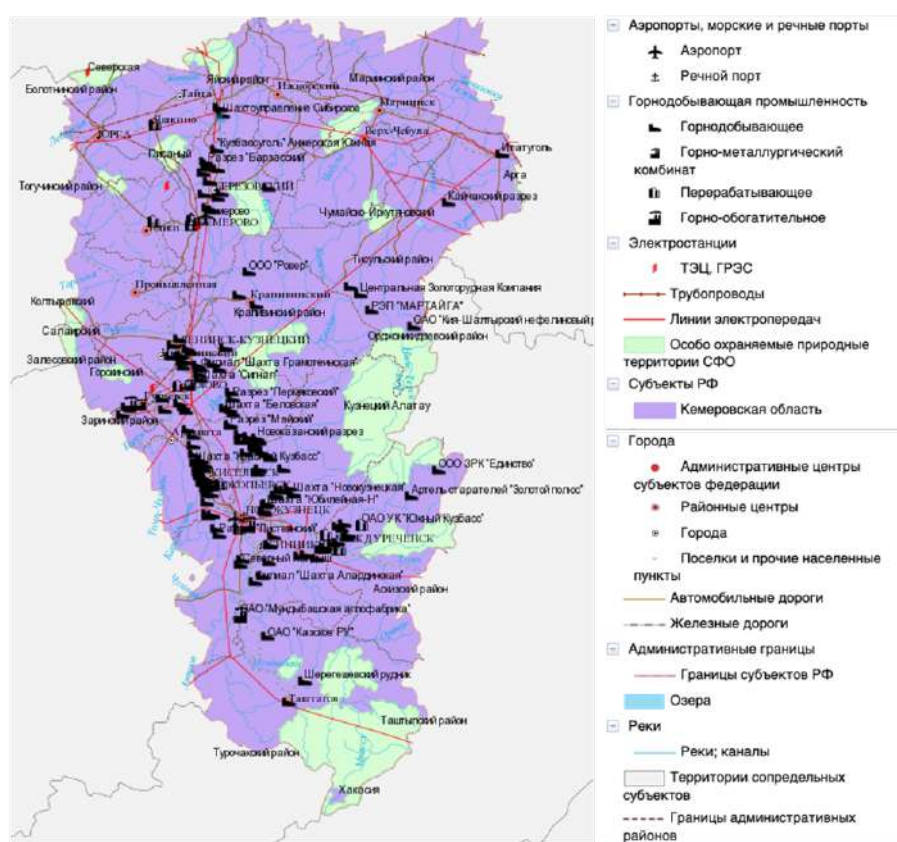


Рис. 3.9 Карта инфраструктуры минерально-сырьевого комплекса (подготовлена силами центра «Минерал» (ООО «Минерал-Инфо») на базе ГИС-Атласов по субъектам РФ (2000-2018) Цифровой топографической карты России масштаба 1:2 500 000, сертифицированной в ПКО «Роскартография 27.06.2003 г. (ООО «Минерал-Инфо»))

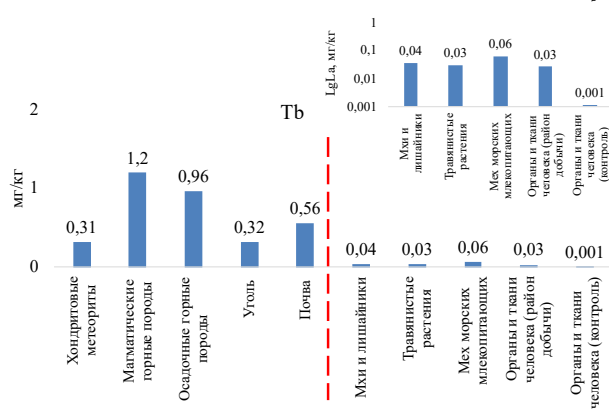
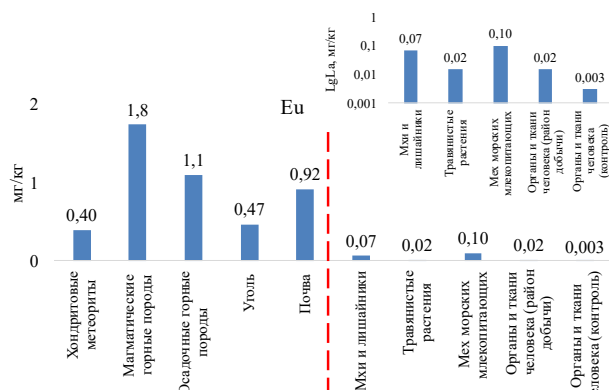
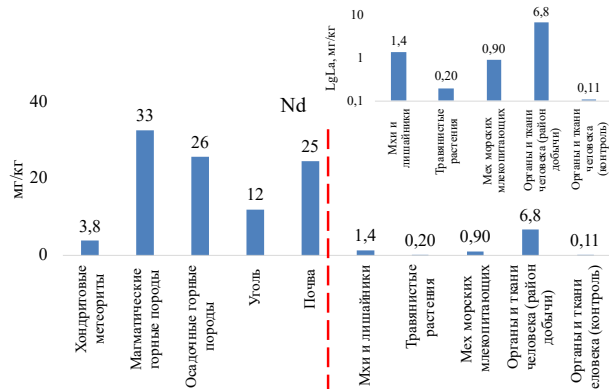
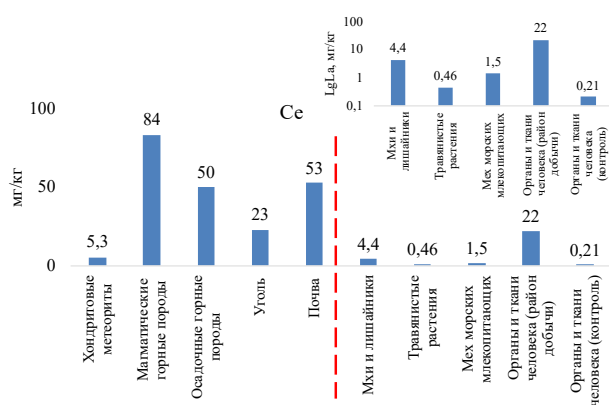
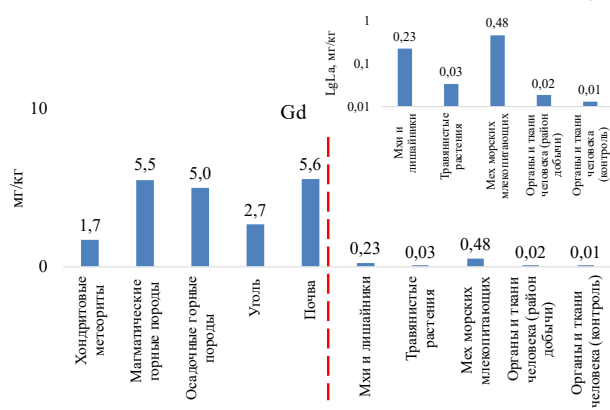
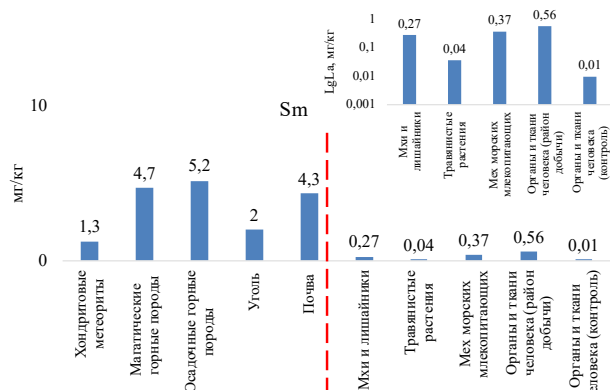
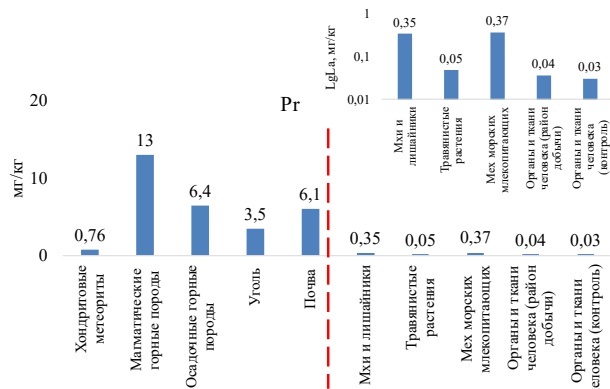
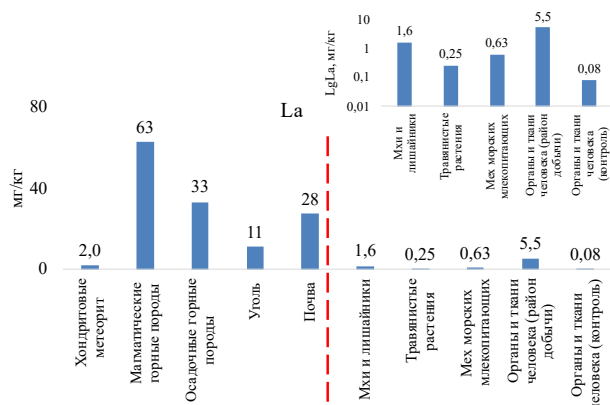
Таким образом, для изучаемых территории Томской и Кемеровской областей характерным является наличие специфичной эколого-геохимической ситуации, способствующей миграции редкоземельных и естественных радиоактивных элементов по трофическим цепям и концентрированию в определенных видах растений, животных и организме человека.



#### 4 ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И СТАТИСТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ НАКОПЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ (Th, U) ЭЛЕМЕНТОВ В КОМПОНЕНТАХ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

Несмотря на возрастающий интерес к группе редкоземельных элементов и рост публикаций по их изучению в живом веществе, некоторые аспекты их поведения остаются неизученными. Отмечается недостаток данных о концентрировании и миграции редкоземельных элементов в рамках их биогеохимического цикла. Часто работы касаются узкого спектра элементов, в большей степени легких (La, Ce, Pr, Nd) редкоземельных элементов, что обусловлено аналитическими трудностями. Обзоры по особенностям накопления редкоземельных элементов в живом веществе показывают, что большинство работ основаны на данных по накоплению элементов в отдельных органах и тканях животных и человека (Panichev, 2015). Для организма человека определены органы-концентраторы и органы-носители данной группы элементов (Игнатова, 2010; Барановская и др., 2015). Рассмотрены уровни накопления в отдельных видах растений (Радомская и др., 2017). Некоторые авторы обращают внимание на формы их нахождения и влияние редкоземельных элементов на живое вещество (Котельникова, 2019; Котельникова и др., 2021; Кожевникова, 2012). На концентрирование редкоземельных элементов в компонентах природной среды влияют определенные факторы. В частности, миграция в системе почва-растение регулируется барьером в корневой части и фаза развития растения (Кожевникова, 2012). В почве – за счет геохимических барьеров, вызванных изменением окислительно-восстановительных условий, комплексобразованием с органическим веществом, осаждением, и адсорбцией РЗЭ частицами неорганических коллоидов (филлосиликатов и гидроксидов) и рядом других процессов (Иванова, 2019).

Обобщив литературные данные (рисунок 4.1), было отмечено, что по мере уменьшения концентраций редкоземельных элементов, изученные объекты выстраиваются в ряд «объекты литосферы – растения – организм человека – организм животного». При этом, рассматривая особенности поведения редкоземельных элементов в живых организмах можно отметить, что наблюдаются некоторые отличия в их концентрировании за счет отдельных элементов. Так, концентрации La, Ce, Nd, Sm в органах и тканях человека, проживающего в районах добычи полезных ископаемых или подвергающегося профессиональному воздействию выше, чем в растениях и даже некоторых объектах неживой природы. Следовательно, в условиях современного техногенного эволюционирования биосферы важным является установление закономерностей поведения, как всей группы редкоземельных элементов, так и отдельных элементов.



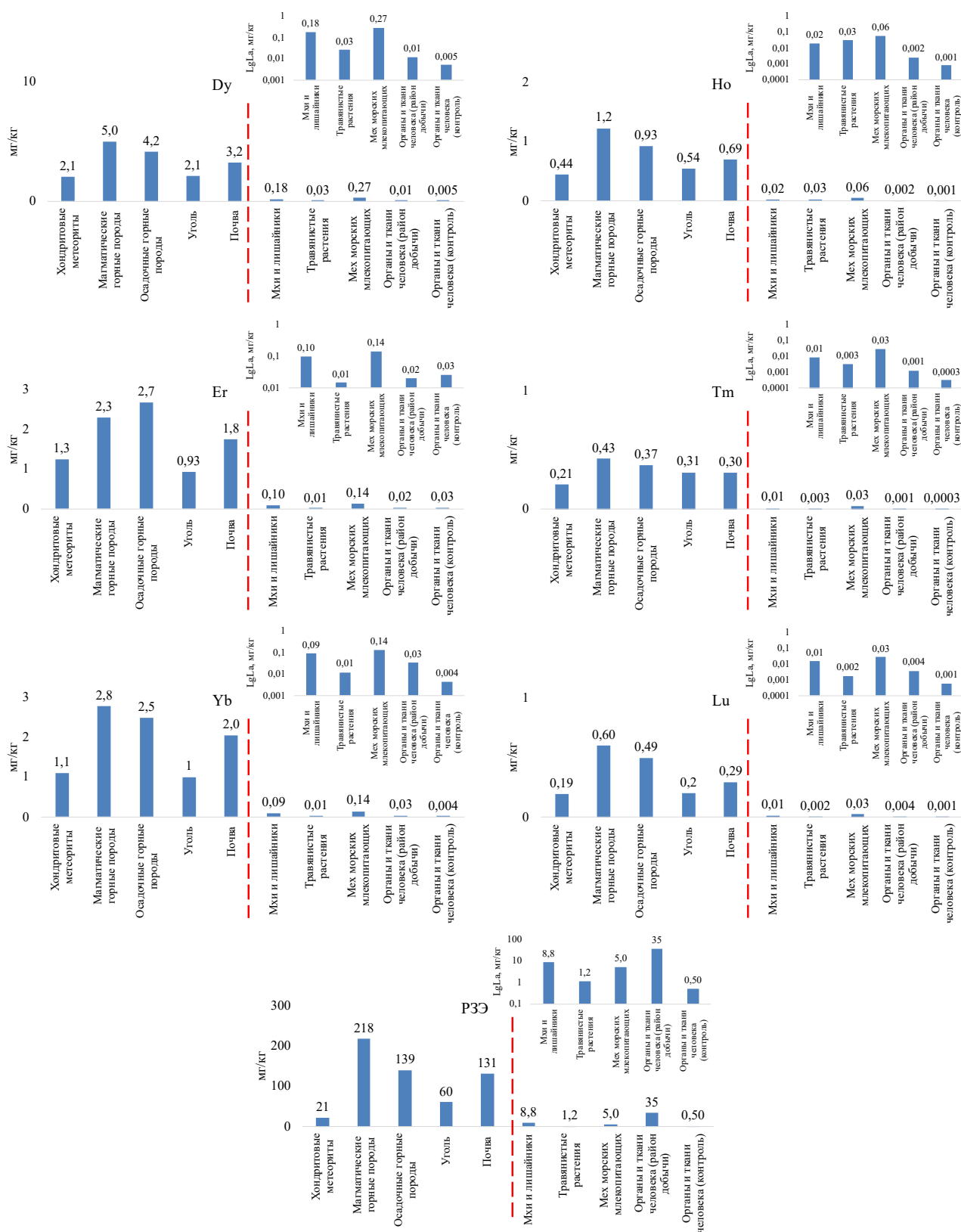


Рисунок 4.1 Редкоземельные элементы в объектах живой и неживой природы по литературным данным

Примечание: **Объекты литосферы:** Хондритовые метеориты (Хэскин, 1968), Магматические и осадочные породы (Kabata-Pendias, 2011); Уголь (Юдович, Кетрис, 2006); Почва (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989; Kabata-Pendias, 2011); **Мхи и лишайники:** (Chiarenzelli et al., 2001; Dolegowska, Migaszewski 2013); **Травянистые растения:** (Markert, 1992; Tyler, 2004; Радомская, 2017); **Органы и**

**ткани животных:** Мех морских млекопитающих (длинномордый тюлень (*Halichoerus grypus grypus*), южный морской слон (*Mirounga leonine*)) (Reindl et al., 2021); **Органы и ткани человека:** Лимфатический узел и легочная ткань (Vocaturu et al, 1983); Волосы, кровь, моча (Wei et al., 2013; Li et al., 2014; Meryem et al., 2016)

Основной вклад в повышенные концентрации легких редкоземельных элементов в организме человека вносят образцы, отобранные у работников, подвергавшихся профессиональному воздействию. Так при сравнении содержаний редкоземельных элементов в легочной ткани рабочих, по данным Vocaturu et al. (1983) и легочной ткани жителей Томской области (Барановская, 2011) (рисунок 4.2) отмечается превышение на несколько порядков легких (La, Ce) и средних (Sm) редкоземельных элементов.

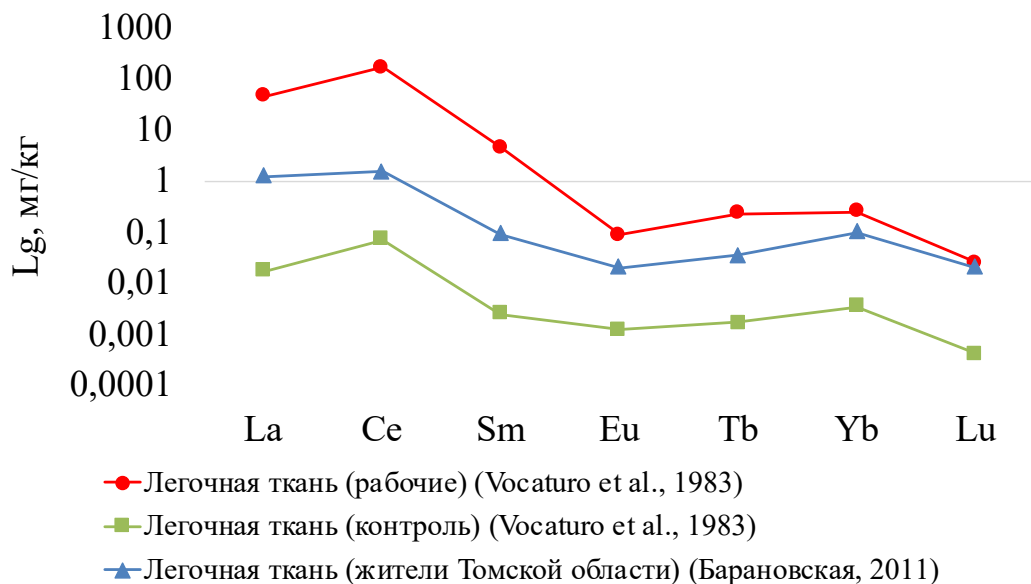


Рисунок 4.2 Сопоставление содержаний редкоземельных элементов в легочной ткани человека (по данным Барановской, 2011 и Vocaturu et al., 1983)

Высокая неоднородность в накоплении редкоземельных элементов в живом веществе обуславливается (рисунок 4.3) крайне неоднородным составом исследуемого живого вещества, и особенностями элементного состава среды обитания (Рихванов и др. 2006; Барановская и др., 2017). Следует отметить, что такая же неоднородность характерна для Th и U (Барановская, 2009). Актуальность изучения последних обусловлена тем, что на фоне хорошо изученной радиационной токсикологии, особенности концентрирования данных элементов остаются не до конца изученными для живого вещества.

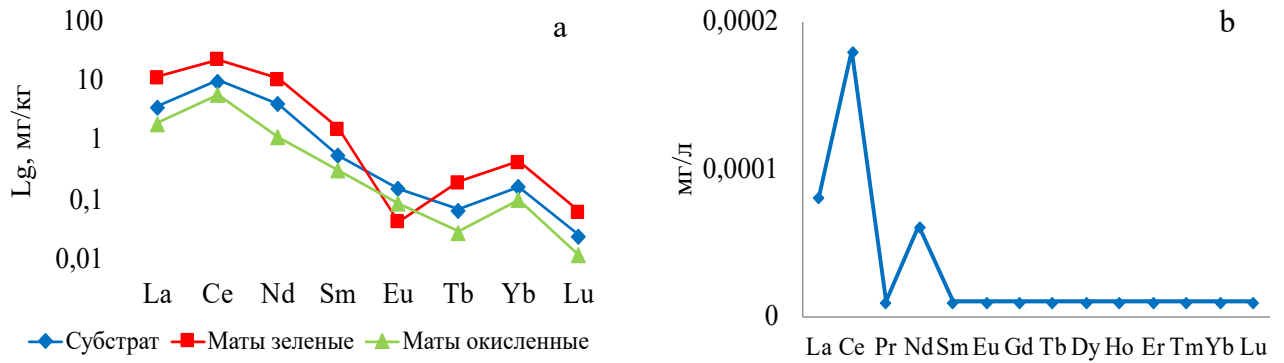
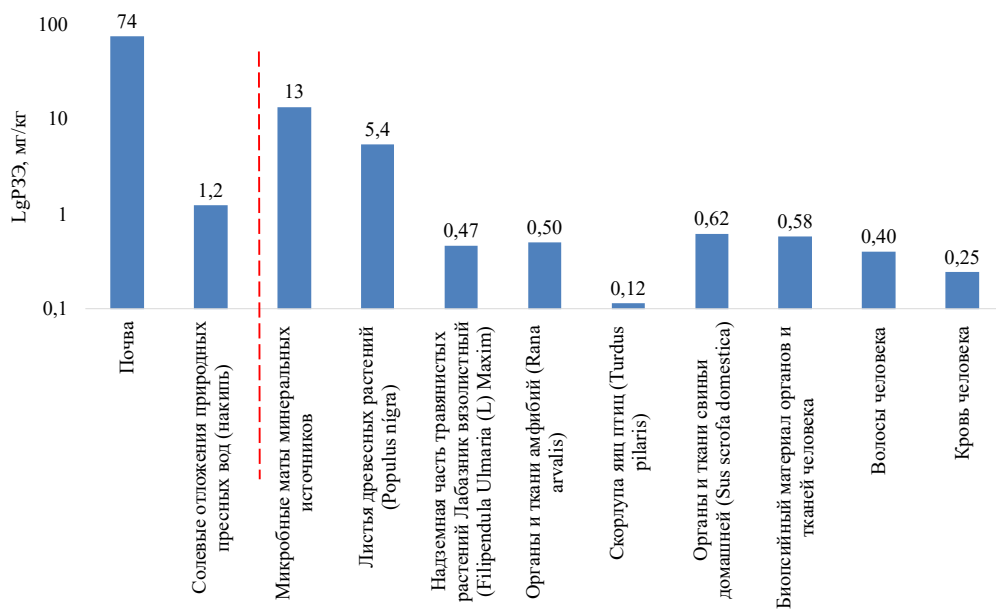


Рисунок 4.3 Редкоземельные элементы в микробных матах (а) и воде (б) минеральных источников Кулиного болота (Барановская и др., 2017)

Обобщение материала, полученного сотрудниками отделения геологии (ГЭГХ), в том числе при участии автора, в период с 1999 по 2012 г. по содержанию редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов в объектах живой и неживой природы позволило, как и при рассмотрении литературных данных наблюдать колебания в содержании элементов в зависимости от объекта исследования (рисунок 4.4). Из живого вещества максимальные концентрации РЗЭ, Th, U определены в микробных матах минеральных источников и древесных растениях. Для некоторых объектов живой природы концентрации изучаемых элементов выше или на одном уровне с солевыми отложениями природных пресных вод (накись). Организм человека характеризуется избирательным накоплением данной группы элементов. Так в тканях человека (волосы, кровь) концентрации элементов на уровне или превышают значения в других объектах живой природы.



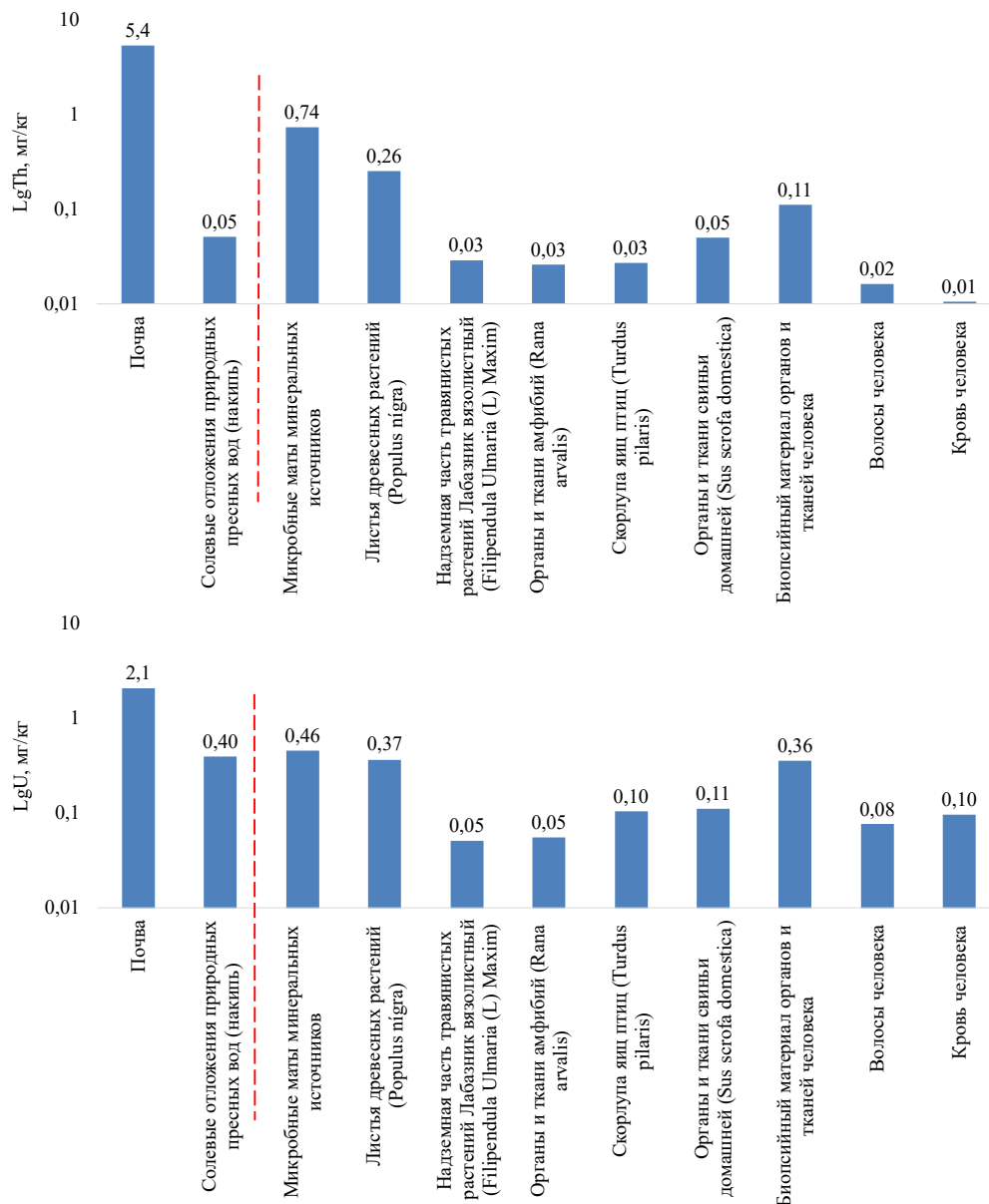


Рисунок 4.4 Сумма редкоземельных элементов (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu), Th и U в объектах живой и неживой природы на территории Томской области (ИНАА)

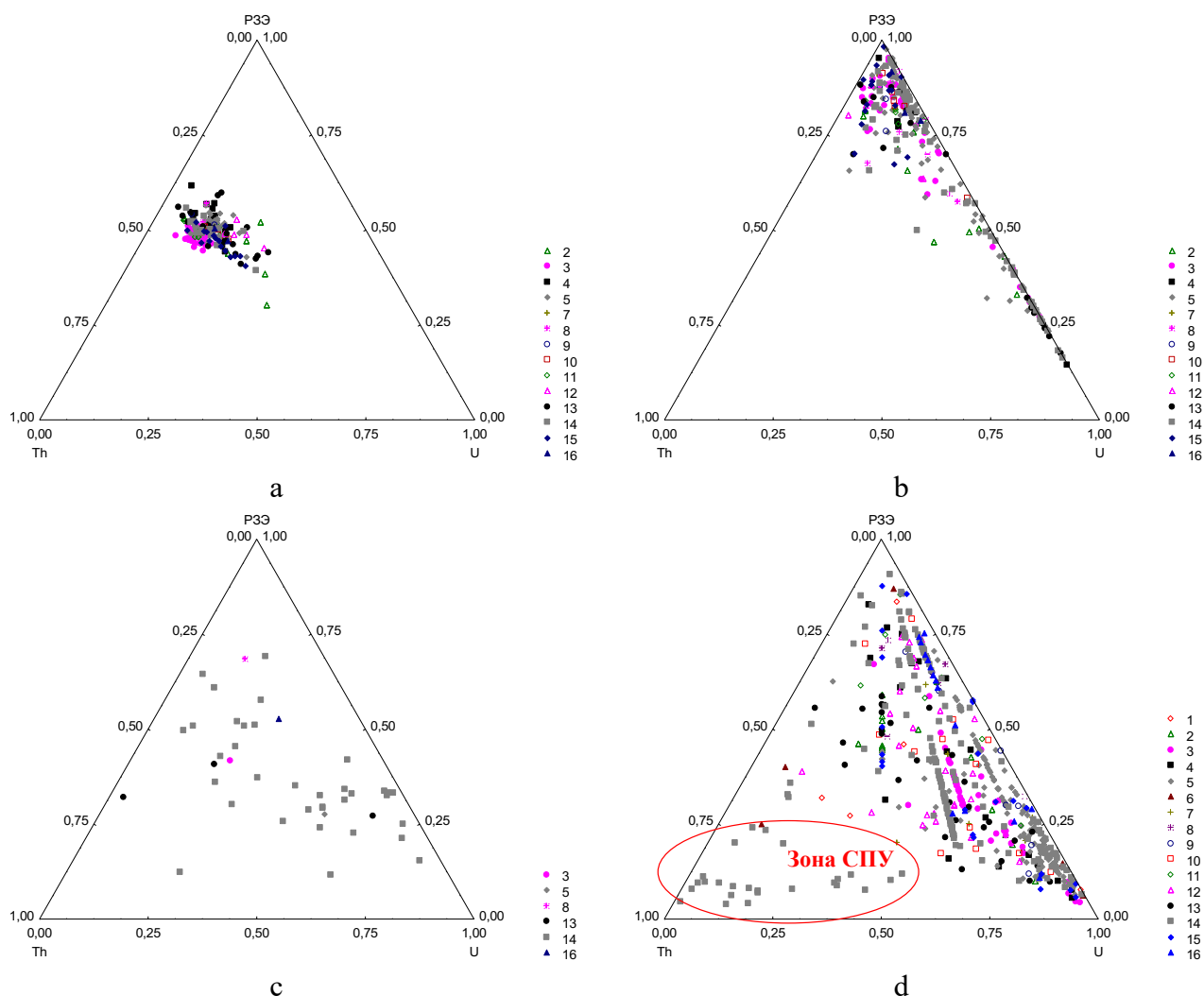
*Примечание: Микроорганизмы:* микробные маты минеральных источников (Барановская, 2011); *Древесные растения:* листья древесных растений (*Populus nigra*) (Барановская, 2011); *Организм животного:* органы и ткани амфибий (*Rana arvalis*) (Куранова et al., 2005); скорлупа яиц птиц (*Turdus pilaris*) (Барановская, Куранов, 2016); органы и ткани свиньи домашней (*Sus scrofa domestica*); *Организм человека:* биопсийный материал органов и тканей человека (Барановская, 2011)

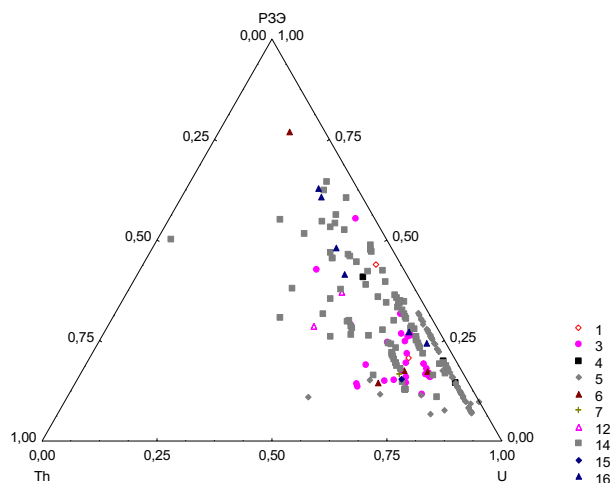
Склонность живого вещества к дифференцированному концентрированию элементов хорошо показывают тройные диаграммы. Нами была рассмотрена система «Th-U-ΣРЗЭ».

Почвы в рамках административных районов Томской области характеризуются однородным расположением в системе «Th-U-ΣРЗЭ» (рисунок 4.5a). Ряд населенных пунктов Асиновского и Тегульдетского районов характеризуется повышенным содержанием U. Для солевых отложений природных пресных вод (накипь) (рисунок 4.5b) большая часть населённых

пунктов характеризуется редкоземельной специализацией. Для некоторых населенных пунктов Зырянского, Тегульдетского и Томского районов отмечается повышенное содержание U.

Для лабазника вязолистного (*Filipendula ulmaria* (L) Maxim) характерна U-РЗЭ специализация. (рисунок 4.5с). Кровь жителей Томской области характеризуется U специализацией (рисунок 4.5d). Для отдельных населенных пунктов отмечается повышенное содержание редкоземельных элементов. В волосах человека распределение крайне неоднородное, но для большинства административных районов характерна U-РЗЭ специализация (рисунок 4.5е). На этом фоне выделяются населенные пункты Томского района (Наумовка, Георгиевка, Козюлино, Самусь, Моряковский Затон, Орловка), где отмечается повышенное содержание Th.





е

Рисунок 4.5 Тройная диаграмма соотношения содержаний Th, U и суммы РЗЭ в почве (а); солевых отложениях природных пресных вод (накипь) (b) лабазнике вязолистном (*Filipendula ulmaria (L) Maxim*) (c); волосах (d) и крови (e) человека (Томская область)

1-Александровский; 2-Асиновский; 3-Бакчарский; 4-Верхнекетский; 5-Зырянский; 6-Каргасокский; 7-Кожжевниковский; 8-Колпашевский; 9-Кривошеинский; 10-Молчановский; 11-Парабельский; 12-Первомайский; 13-Тегульдетский; 14-Томский; 15-Чаинский; 16-Шегарский

Внутри живого организма также наблюдается вариативность содержаний редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов. Химическая близость организмов свиньи домашней (*Sus scrofa domestica*) и человека ранее уже была отмечена в ряде исследований (Барановская, 2011; Беляновская, 2019). При сопоставлении содержаний РЗЭ, Th и U элементов в органах и тканях свиньи домашней (*Sus scrofa domestica*) и человека наблюдаются близкие значения с небольшими отличиями (рисунок 4.6). В организме человека концентрации La, Ce, Lu, Th, U значимо выше ( $p < 0,050$ ) чем в организме свиньи. В свою очередь организм свиньи домашней (*Sus scrofa domestica*) значимо выше концентрирует Sm, Eu, Yb. При этом содержание Tb в организме животного и человека имеет практически идентичные значения. Это говорит о том, что в организме млекопитающих идет сложное дифференцированное накопление рассматриваемой группы элементов. По-видимому, химические элементы образуют металл-лигандные комплексы, что приводит к концентрированию в определенных органах и тканях. При этом соединения редкоземельных элементов с лигандами считаются токсичными, что очень важно, учитывая их медленное выведение из организма, в течение нескольких лет. В живом организме они быстро образуют труднорастворимые соединения-фосфаты, гидроксиды, поэтому их всасывание из желудочно-кишечного тракта и органов дыхания затруднено. Однако, усиление всасывания наблюдается при комплексировании с лимонной, молочными кислотами и некоторыми другими органическими соединениями, и в дальнейшем депонированием в печени и костях (Барашков, 2011).



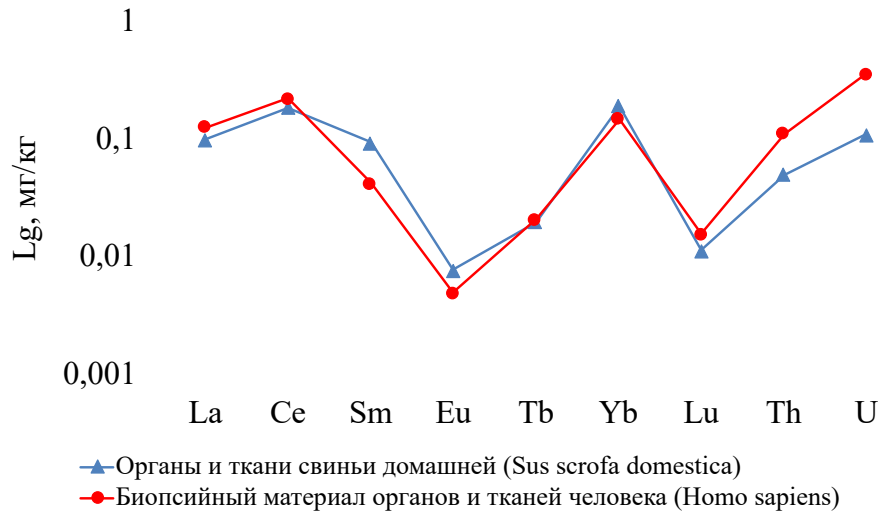


Рисунок 4.6 Редкоземельные элементы в органах и тканях свиньи домашней (*Sus scrofa domestica*) и человека (*Homo sapiens*)

Наши данные по распределению редкоземельных элементов внутри организма свиньи домашней (*Sus scrofa domestica*) подтверждают, что их основным депо являются желудочно-кишечный тракт и кости (рисунок 4.7). Помимо этого, нами выделены другие органы-концентраторы. Так высокие значения суммы редкоземельных элементов отмечается в костной ткани, матке, молочной железе и толстом кишечнике. Максимальные концентрации в толстом кишечнике отмечены для Ce (рисунок 4.8). Накопление редкоземельных элементов в толстом кишечнике также может быть обусловлено активной работой микроорганизмов.

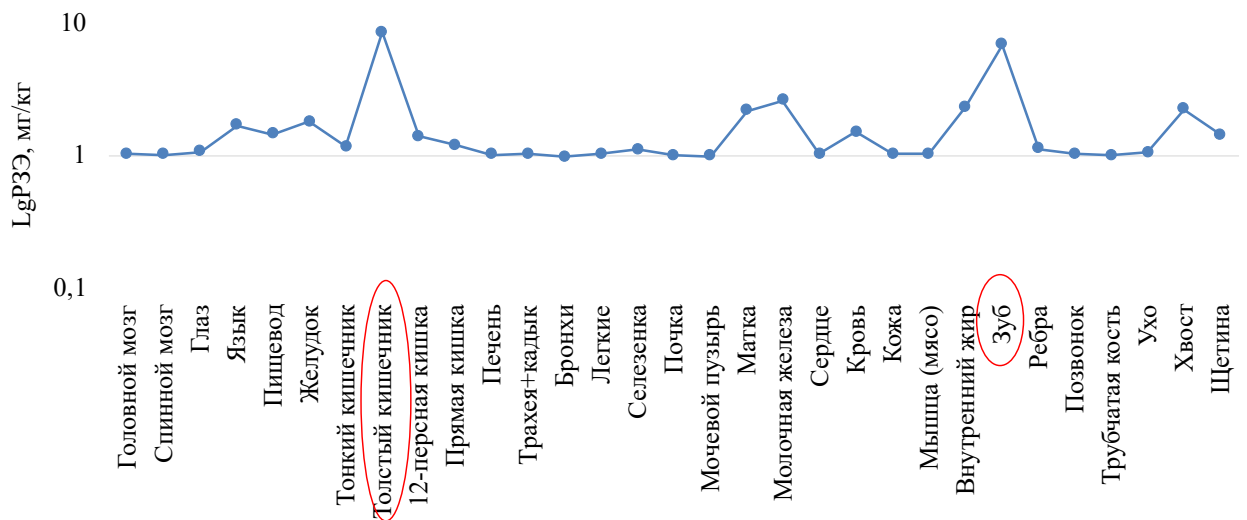


Рисунок 4.7 Сумма редкоземельных элементов (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) в органах и тканях свиньи домашней (*Sus scrofa domestica*)

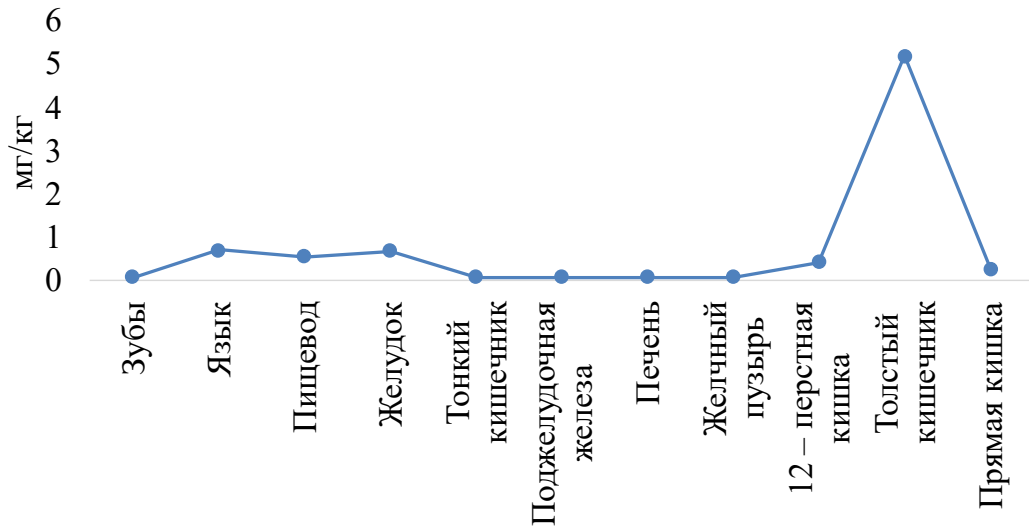


Рисунок 4.8 Ce в органах и тканях свиньи домашней (*Sus scrofa domestica*)

В организме человека органами-концентраторами редкоземельных элементов являются органы дыхательной системы, пищевод и печень (рисунок 4.9), что не противоречит литературными данным. Кроме того, на накопление в дыхательной системе может влиять фактор курения. В печени выше предела обнаружения накапливается только La (рисунок 4.10), что согласуется с литературными данными о тенденции к осаждению легких редкоземельных элементов в печени (Zaichick et al., 2011).

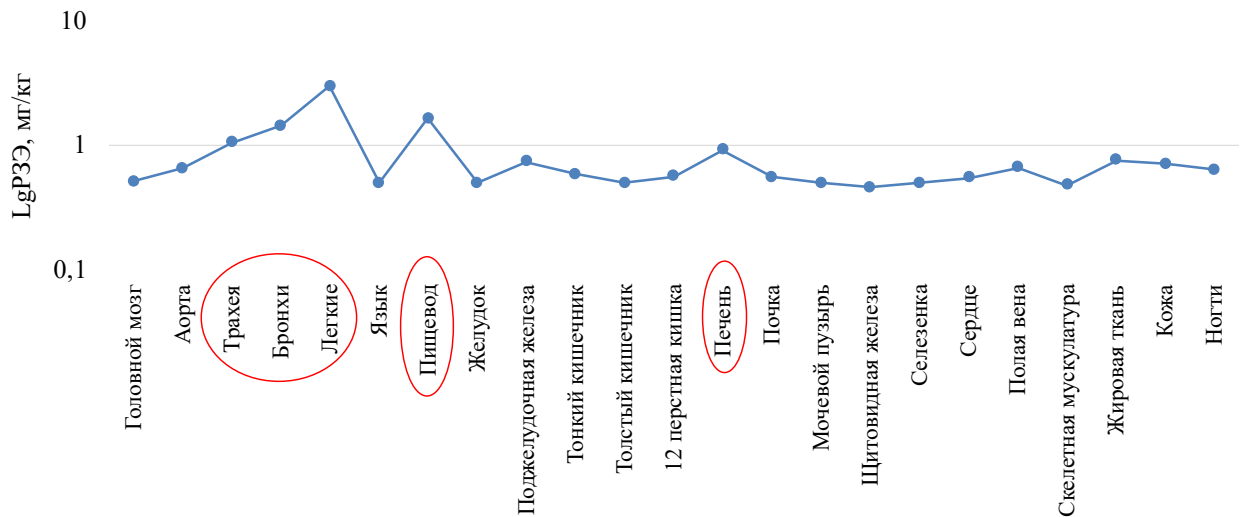


Рисунок 4.9 Сумма редкоземельных элементов (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) в органах и тканях человека (*Homo sapiens*)

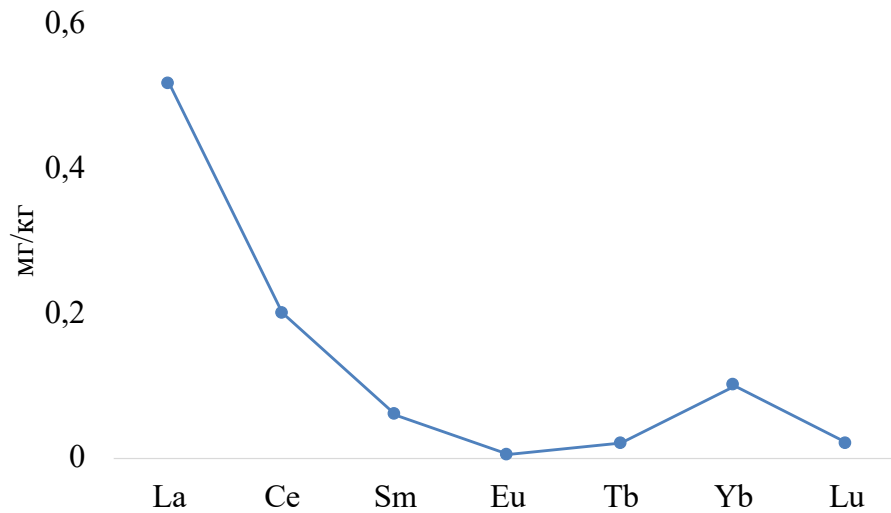
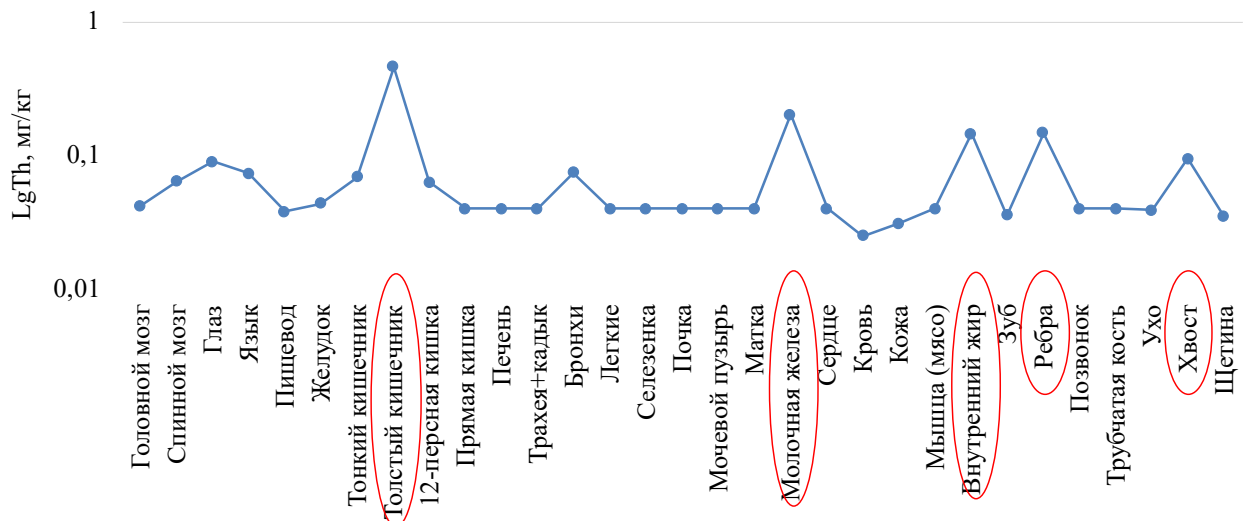


Рисунок 4.10 Редкоземельные элементы в печени человека (*Homo sapiens*)

Исследования показывают, что существует тропность тория к ретикулоэндотелиальной системе (Вредные химические..., 1990). В отличие от редкоземельных элементов торий образует растворимые комплексы, позволяющие ему, всасываться из желудочно-кишечного тракта. Органами-концентраторами тория в организме свиньи домашней (*Sus scrofa domestica*) являются толстый кишечник, молочная железа, внутренний жир, костная система (рисунок 4.11). На распределение урана в живом организме оказывает влияние его валентность. Уран с валентностью 6+ накапливается больше в почках и костях, а с валентностью 4+ в печени и селезенке. (Вредные химические..., 1990). Некоторыми авторами отмечается токсичное опосредованное воздействие урана на живой организм через центральную нервную систему и органы внутренней секреции (Hodge, 1956). Основными органами мишенями являются почки и легкие (Вредные химические..., 1990). Уран в организме свиньи домашней (*Sus scrofa domestica*) концентрируется в толстом кишечнике и легких (рисунок 4.11).



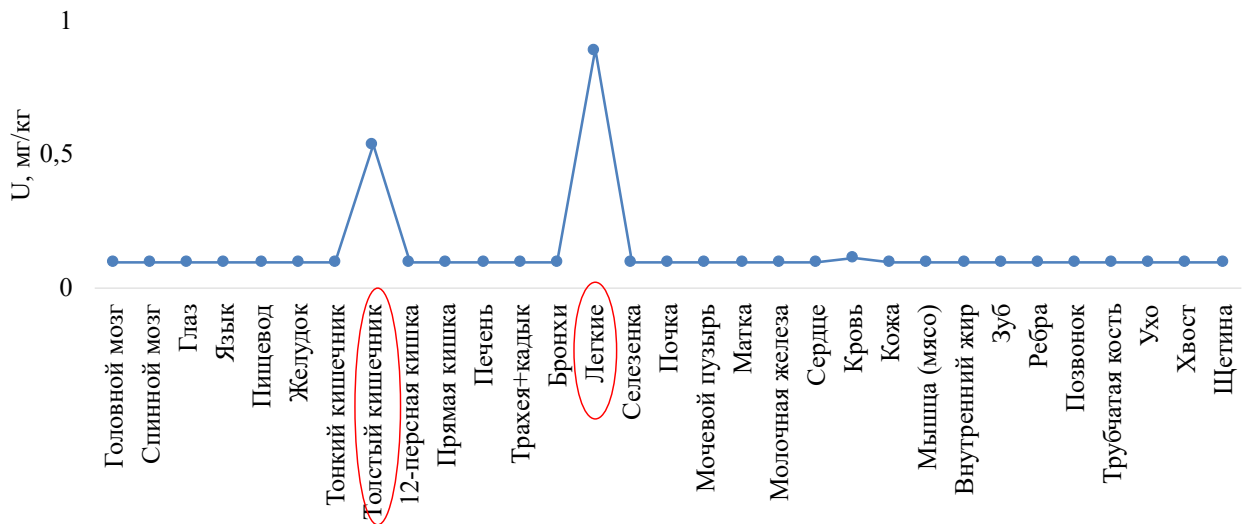


Рисунок 4.11 Th и U в органах и тканях свиньи домашней (*Sus scrofa domestica*)

Для выяснения взаимосвязи между средой обитания и живым веществом нами были рассмотрены параллельно отобранные живые объекты (лабазник вязолистный (*Filipendula ulmaria* (L) Maxim), кровь и волос человека) и компоненты, с которыми идет взаимодействие (почва, накипь) на территории Томской и Кемеровской областей.

Таким образом, обобщенный материал по содержанию редкоземельных элементов в объектах живой и неживой природы позволяет заключить, что для живых организмов отмечается более неоднородное концентрирование изученных элементов. Данная неоднородность фиксируется как по литературным данным, так и на локальных территориях. Способность элементов к комплексообразованию способствует их избирательному концентрированию в живом веществе.

#### 4.1 Особенности концентрирования редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов в системе «почва-лабазник вязолистный (*Filipendula ulmaria* (L) Maxim)» на территории Томской и Кемеровской областей

На территории Томской и Кемеровской областей с помощью масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) определены содержания и диапазоны 14 редкоземельных и 2 радиоактивных (Th и U) элементов. На основании полученных результатов установлены особенности накопления и распределения редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов в системе «почва-лабазник вязолистный (*Filipendula ulmaria* (L) Maxim)».

*Почва*

Диапазоны содержаний РЗЭ, Th и U представлены в таблице 4.1 и рисунке 4.12. На территории Томской области содержание суммы редкоземельных элементов (от La до Lu) варьируют от 43–156 мг/кг; Th – от 1,6 до 9 мг/кг; U – от 0,22 до 2,5 мг/кг. На территории Кемеровской области содержание суммы редкоземельных элементов в почве варьирует от 34 до 97 мг/кг; Th – от 1 до 4,6 мг/кг; U – от 0,3 до 4,5 мг/кг. Полученные значения не превышают диапазоны РЗЭ, характерные для почв мира по данным Кабата-Пендиас, Пендиас (1989). Сопоставление с данными по Томской области (Языков, 2006) показало, что для Tb и U отмечается превышение средних значений. Территория Томской области характеризуется незначительным превышением содержаний La, Ce, Pr, Nd и общей суммы РЗЭ относительно территории Кемеровской области, для которой отмечается превышение содержаний Gd, Tb, Dy, Ho, Er и U. Анализ коэффициентов вариации показал, что на территории Кемеровской области выборка более однородная, значения лежат в пределах от 17% до 26%, наибольший коэффициент вариации 86% отмечается для U. На территории Томской области – от 44% до 79%. Показатели коэффициента вариации выше 60% относят выборку к сильно вариабельной (Ткачев, Юдович, 1975). Сильный разброс значений свидетельствует о многофакторном поступлении элементов, и невозможности использования параметрических критериев статистического анализа данных.

Таблица 4.1 Статистические параметры распределения редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов в почве по данным ИСП-МС, мг/кг

Элемент	Томская область		Кемеровская область		Диапазон содержаний в почве (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989)	Содержание в почве (Языков, 2006)
	Среднее геометрическое ± стандартное отклонение (минимум-максимум)	V, %	Среднее геометрическое ± стандартное отклонение (минимум-максимум)	V, %		
La	14±7,4 (8,4–30)	47	13±2,4 (6,1–17)	19	29,5–40	17,3
Ce	32±15 (19–63)	44	28±5,5 (14–41)	19	29,5–50	33,4
Pr	3,6±1,8 (2,2–7,5)	47	3,3±0,55 (1,7–4,4)	17	3–7,7	н.д.
Nd	14±7,3 (8,3–30)	48	13±2,3 (6,9–18)	17	27,9–35	н.д.
Sm	2,7±1,5 (1,6–6,1)	50	2,7±0,5 (1,4–3,8)	17	4,5–6,1	3,9

окончание таблицы 4.1

Элемент	Томская область		Кемеровская область		Диапазон содержаний в почве (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989)	Содержание в почве (Язиков, 2006)
	Среднее геометрическое ± стандартное отклонение (минимум-максимум)	V, %	Среднее геометрическое ± стандартное отклонение (минимум-максимум)	V, %		
Eu	0,59±0,33 (0,32–1,3)	51	0,60±0,12 (0,35–1,0)	20	1–1,9	1,4
Gd	2,6±1,6 (1,3–6,3)	54	<b>2,8±0,51</b> (1,4–4,1)	18	3–4,7	н.д.
Tb	0,35±0,23 (0,17–0,94)	59	<b>0,37±0,07</b> (0,19–0,55)	18	0,63–0,7	0,13
Dy	1,8±1,2 (0,72–4,4)	60	<b>2,0±0,39</b> (1,0–3,3)	20	3,8–5	н.д.
Ho	0,32±0,25 (0,11–0,86)	64	<b>0,35±0,07</b> (0,19–0,61)	21	0,38–1,1	н.д.
Er	0,85±0,71 (0,28–2,4)	69	<b>0,91±0,21</b> (0,52–1,7)	23	2–2,8	н.д.
Tm	0,12±0,1 (0,03–0,36)	71	0,12±0,03 (0,07–0,2)	22	0,16–0,6	н.д.
Yb	0,73±0,7 (0,2–2,2)	74	0,74±0,2 (0,44–1,6)	26	2,3–3,1	0,9
Lu	0,11±0,11 (0,03–0,38)	79	0,10±0,03 (0,05–0,2)	27	0,3–0,4	0,16
Th	3,5±2,4 (1,6–9,0)	59	3,5±0,72 (1,0–4,6)	20	2,2–21	3,7
U	0,73±0,76 (0,22–2,5)	77	<b>0,81±0,87</b> (0,3–4,5)	86	0,30–11	0,5
РЗЭ	74 (43–156)	-	68 (34–97)	-	108–159	57*
La/Ce	0,4		0,5			
La/Yb	19		17			
La+Ce/Sm+Eu	14		12			
La+Ce/Yb+Lu	55		49			
Th/U	4,9		4,2			

Примечание: V – коэффициент вариации;  $\sum$ РЗЭ с \* – по расчётам автора, согласно приведенным данным по 7 элементам (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu); н.д. – нет данных; жирным шрифтом выделены максимальные содержания элементов на рассматриваемых территориях

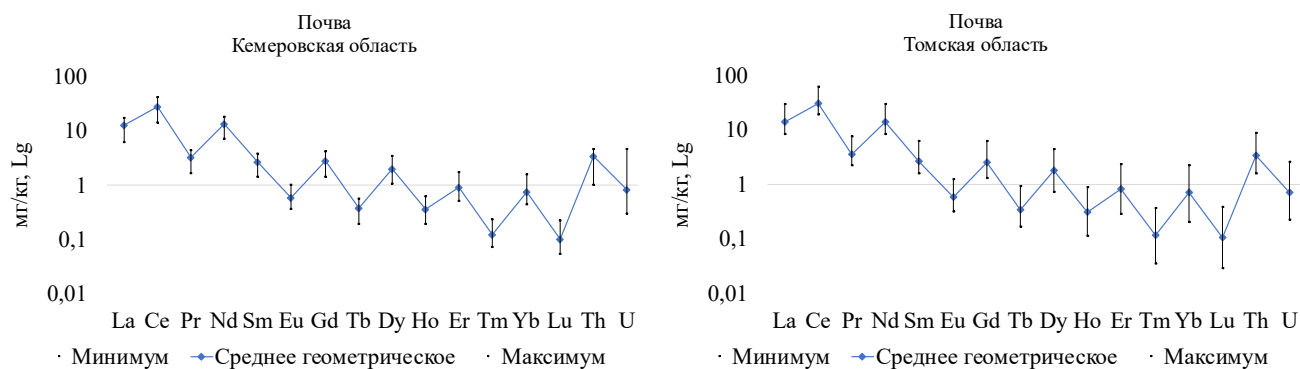


Рисунок 4.12 Диапазоны содержаний РЗЭ, Th и U

Для устранения характерного для РЗЭ распределения и определения отдельных аномалий, измеренные концентрации РЗЭ нормируют к различным эталонным образцам. Этот метод исключает любые вариации между четными и нечетными элементами и позволяет определять фракционирование РЗЭ в различных физико-химических условиях (Bau et al., 2018). В данной работе использовался североамериканский сланец (NASC) (Gromet et al., 1984). По данным Migaszewski, Gałuszka (2015) «сланцы» применяются для изучения процессов гипергенеза и в основном используются в исследованиях окружающей среды. Анализ нормированных на NASC содержаний РЗЭ показал, что почвы двух областей (Томская, Кемеровская) характеризуются однородным и схожим распределением. Почвы Томской области характеризуются незначительным преобладанием легкой подгруппы РЗЭ, а Кемеровской области – средней и тяжелой подгрупп РЗЭ (рисунок 4.13). Об этом свидетельствует показатель  $LPZЭ/TPZЭ_{NASC}$ , который несколько снижен на территории Кемеровской области.

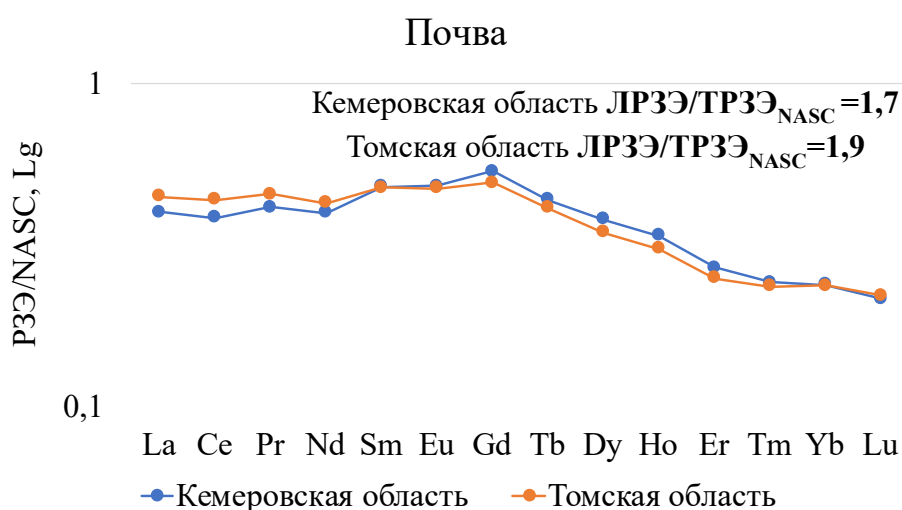


Рисунок 4.13 Кривые распределения РЗЭ, нормированные на NASC

Для выявления специфично накапливающихся элементов нами рассмотрены коэффициенты концентрации (Кк) редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов в почве

Томской и Кемеровской областей (относительно кларка ноосферы (Глазовская, 1988)). Анализ полученных результатов показал, что рассмотренные территории характеризуются близкими значениями, при этом Томская область характеризуется незначительным преобладанием легкой подгруппы РЗЭ. Для двух областей отмечается аккумулятивное поведение La ( $K_k > 1$ ). (рисунок 4.14).

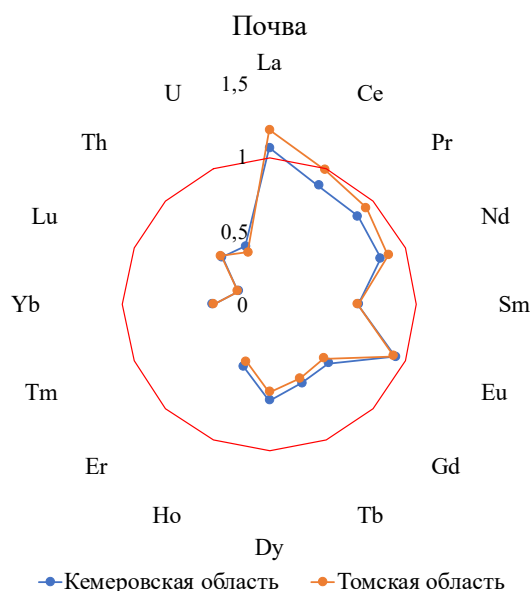


Рисунок 4.14 Содержание элементов относительно кларка ноосферы (Глазовская, 1988)

### ***Лабазник вязолистный (*Filipendula ulmaria* (L) Maxim)***

Диапазоны содержаний РЗЭ, Th и U представлены в таблице 4.2 и рисунке 4.15. Содержания суммы редкоземельных элементов в лабазнике вязолистном (*Filipendula ulmaria* (L) Maxim) Томской области варьируют от 0,18 до 4,1 мг/кг; Th – от 0,004 до 0,14 мг/кг; U – от 0,002 до 0,04 мг/кг. Содержания суммы редкоземельных элементов в лабазнике вязолистном (*Filipendula ulmaria* (L) Maxim) Кемеровской области варьируют от 0,1 до 5,4 мг/кг; Th – от 0,001 до 0,23 мг/кг; U – от 0,002 до 0,10 мг/кг. Территория Кемеровской области характеризуется незначительным превышением содержаний большинства рассматриваемых элементов, в целом значения в лабазнике вязолистном (*Filipendula ulmaria* (L) Maxim) двух областей очень близкие. Сопоставление наших данных с результатами по Томской области (Черненкокая, 2016) показало, что для Eu отмечается превышение средних значений. Сравнение с содержанием в «эталонном растении» (Markert, 1992) показало, что для Томской области характерно превышение содержаний U, для Кемеровской области – La, Th, U. На территории Томской области коэффициенты вариации лежат в пределах от 70 до 160%, на территории Кемеровской области – от 60% до 109%. Коэффициенты вариации, лежащие выше 60%, относят выборку к сильно вариабельной (Ткачев, Юдович, 1975), что обусловлено высокой специфичностью живого вещества. В целом результаты, полученные для лабазника вязолистного (*Filipendula ulmaria* (L)



*Maxim*), соответствуют обобщённым литературным данным, согласно которым содержание РЗЭ в растениях значительно варьирует (Котельникова и др., 2021).

Таблица 4.2 Статистические параметры распределения редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов в надземной части лабазника вязолистного (*Filipendula ulmaria (L) Maxim*) по данным ИСП-МС, мг/кг сухого вещества

Элемент	Томская область		Кемеровская область		Содержание в «эталонном растении» (Markert, 1992)	Содержание в лабазнике вязолистном ( <i>Filipendula ulmaria (L) Maxim</i> ) юга Сибири (Черненькая, 2016)
	Среднее геометрическое ± стандартное отклонение (минимум-максимум)	V, %	Среднее геометрическое ± стандартное отклонение (минимум-максимум)	V, %		
La	0,18±0,29 (0,05–1,1)	102	<b>0,21±0,2</b> (0,03–1,1)	73	0,2	0,3
Ce	0,31±0,5 (0,07–1,8)	100	<b>0,39±0,4</b> (0,05–2,1)	78	0,5	0,6
Pr	0,03±0,04 (0,01–0,13)	93	<b>0,05±0,05</b> (0,005–0,24)	77	0,05	н.д.
Nd	0,12±0,18 (0,03–0,49)	95	<b>0,17±0,18</b> (0,02–1)	80	0,2	0,8
Sm	0,03±0,04 (0,007–0,13)	95	<b>0,04±0,04</b> (0,004–0,21)	82	0,04	0,05
Eu	0,01±0,01 (0,002–0,04)	70	0,01±0,009 (0,004–0,05)	60	0,008	0,008
Gd	0,02±0,04 (0,004–0,11)	99	<b>0,03±0,04</b> (0,004–0,22)	87	0,04	н.д.
Tb	0,003±0,0005 (0,0005–0,01)	97	<b>0,004±0,005</b> (0,0006–0,03)	90	0,008	0,013
Dy	0,02±0,03 (0,004–0,08)	103	0,02±0,03 (0,003–0,17)	94	0,03	н.д.
Ho	0,003±0,005 (0,0005–0,02)	109	<b>0,004±0,006</b> (0,0007–0,03)	100	0,008	н.д.
Er	0,007±0,01 (0,0008–0,04)	107	<b>0,01±0,01</b> (0,002–0,08)	102	0,02	н.д.
Tm	0,001±0,0002 (0,0002–0,01)	107	0,001±0,002 (0,0002–0,01)	98	0,004	н.д.
Yb	0,005±0,01 (0,0006–0,04)	119	<b>0,008±0,01</b> (0,0008–0,07)	109	0,02	0,022
Lu	0,001±0,0002 (0,0002–0,01)	117	0,001±0,002 (0,0002–0,01)	103	0,003	0,003

окончание таблицы 4.2

Элемент	Томская область		Кемеровская область		Содержание в «эталонном растении» (Markert, 1992)	Содержание в лабазнике вязолистном ( <i>Filipendula ulmaria</i> (L) Maxim) юга Сибири (Черненкокая, 2016)
	Среднее геометрическое ± стандартное отклонение (минимум-максимум)	V, %	Среднее геометрическое ± стандартное отклонение (минимум-максимум)	V, %		
Th	0,01±0,04 (0,004–0,14)	160	<b>0,03±0,05</b> (0,001–0,23)	94	0,005	0,07
U	0,007±0,01 (0,002–0,04)	105	<b>0,01±0,02</b> (0,002–0,1)	104	0,01	0,13
РЗЭ	0,73 (0,18–4,1)	-	<b>0,96</b> (0,12–5,4)	-	1,1	1,8*
La/Ce	0,6		0,5			
La/Yb	36		27			
La+Ce/Sm+Eu	12		13			
La+Ce/Yb+Lu	82		66			
Th/U	1,7		2,5			

Примечание: V – коэффициент вариации;  $\Sigma$ РЗЭ с\* – по расчётам автора, согласно приведенным данным по 8 элементам (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu); н.д. – нет данных; жирным шрифтом выделены максимальные содержания элементов на рассматриваемых территориях

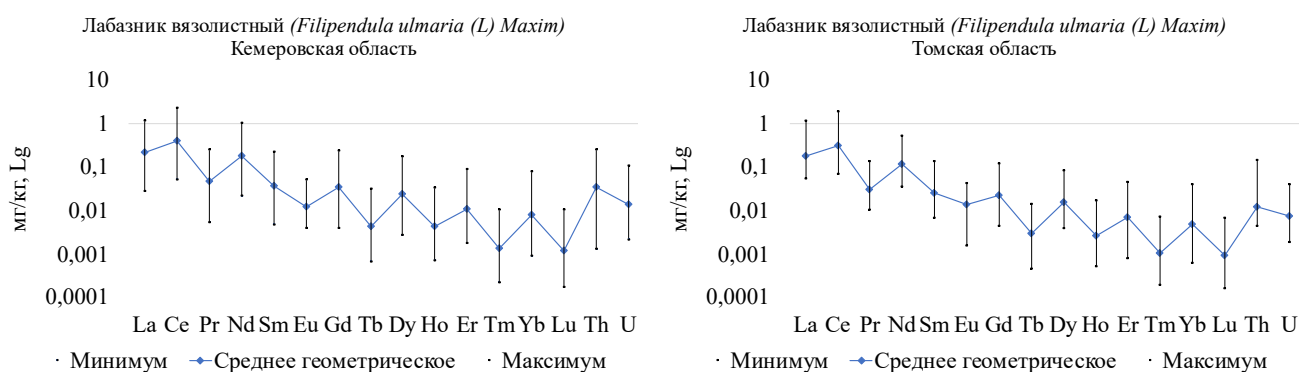


Рисунок 4.15 Диапазоны содержаний РЗЭ, Th и U

Анализ нормированных на NASC содержаний РЗЭ показал, что в лабазнике вязолистном (*Filipendula ulmaria* (L) Maxim) (рисунок 4.16) фиксируются положительные аномалии европия: Томская область –  $\delta\text{Eu}=2,4$ , Кемеровская область –  $\delta\text{Eu}=1,5$  и схожее для двух областей распределение. Территория Кемеровской области характеризуется большим концентрированием РЗЭ. Показатель  $\text{LPZЭ/TPZЭ}_{\text{NASC}}$  имеет близкие значения, с некоторым снижением на территории Кемеровской области.

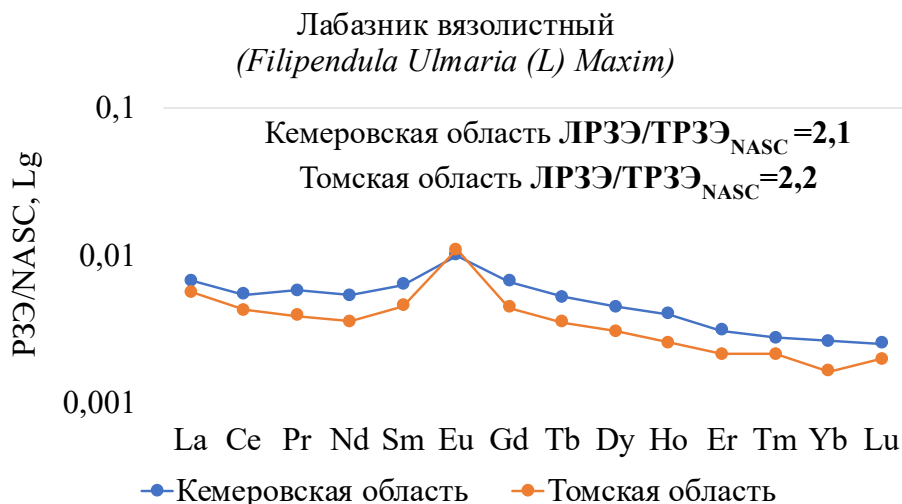


Рисунок 4.16 Кривые распределения РЗЭ, нормированные на NASC

Анализ коэффициентов концентрации (Кк) редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов в лабазнике вязолистном (*Filipendula ulmaria* (L) Maxim) (относительно кларка ноосферы (Глазовская, 1988)) показал, что для территории Кемеровской области отмечается преобладание рассматриваемых элементов в сравнении с Томской областью, за исключением Eu. Пик Eu фиксируется на обеих территориях, с максимумом в Томской области (рисунок 4.17).

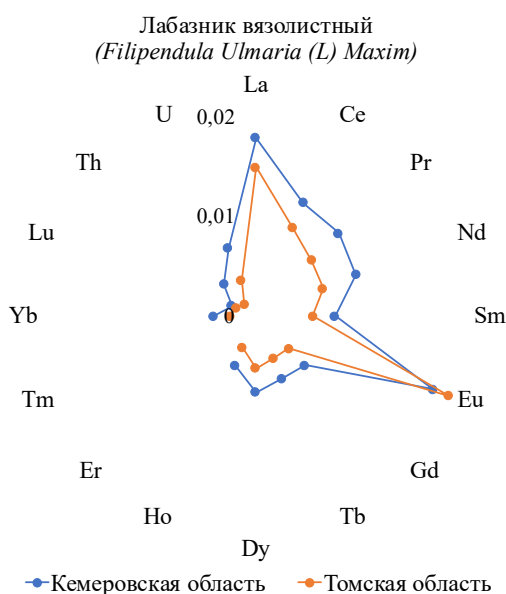


Рисунок 4.17 Содержания элементов относительно кларка ноосферы (Глазовская, 1988)

По уровням содержания суммы легких (La, Ce, Pr, Nd), средних (Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho) и тяжелых (Er, Tm, Yb, Lu) РЗЭ, а также Th и U в почве и надземной части лабазника вязолистного (*Filipendula ulmaria* (L) Maxim) построены карты-схемы распределения (рисунок 4.18–4.22). Их

анализ показал, что локальные участки максимальных концентраций РЗЭ, Th и U имеют неодинаковый характер для почв и растений. Максимальные концентрации в почвах находят слабое отражение в распределении элементов в растениях. Так, максимальное накопление всех подгрупп РЗЭ и Th характерно для территории Томского района (рисунок 4.18–4.20). На наш взгляд это связано с влиянием как природных, так и техногенных факторов. На территории Томского района сложилась сложная эколого-геохимическая ситуация, обусловленная детальностью СПУ (Экология северного..., 1994; Эколого-геохимические..., 2006), а также наличием месторождений ильменит-цирконовых россыпей (Черняев и др., 2001; Рихванов, 2001).

Для U также специфичным является концентрирование, как в почве, так и в лабазнике вязолистном (*Filipendula ulmaria* (L) Maxim) (рисунок 4.22). При этом в районе населенных пунктов Мариинск и Новокузнецк Кемеровской области максимальные содержания U фиксируются в растениях и менее выражены в почве, а на в населенных пунктах Тисульского района (Тамбар, Кайчак, Кинжир), наоборот, максимальные содержания в большей степени определены в почве. На наш взгляд такое распределение также обусловлено влиянием как природных, так и техногенных обстановок и вероятно накладывается форма и подвижность элемента. Согласно материалам, ГИС-Атласа «Недра России» (ФГУП ВСЕГЕИ) н.п. Мариинск расположен в границах Мариинского района локализации урановых месторождений. В районе известно гидрогенное урановое оруденение палеодолинного типа в позднеюрских отложениях (месторождение Малиновское, рудопроявление Тыштымское) (Домаренко и др., 2009; Машковцев и др., 2017; Иванов, Арбузов, 2019). На территории Тисульского района эколого-геохимическая ситуация обусловлена влиянием хвостохранилищ горнодобывающих предприятий (Рихванов и др., 2017 и др.).

Также нами выделены территории, где повышенные содержания элементов выявлены в лабазнике вязолистном (*Filipendula ulmaria* (L) Maxim), а в почвах они не наблюдаются. К таким территориям отнесены н.п. Промышленный, Гурьевск, Бачатский, Белово, Прокопьевск. Вероятно, здесь на концентрирование элементов в большей степени оказывает влияние пыление и принос от промышленных предприятий.

Как показывают литературные данные, поступление элементов с почвенными растворами хорошо демонстрирует коэффициент биологического поглощения (Перельман, 1979; Алексеенко и др., 2013).

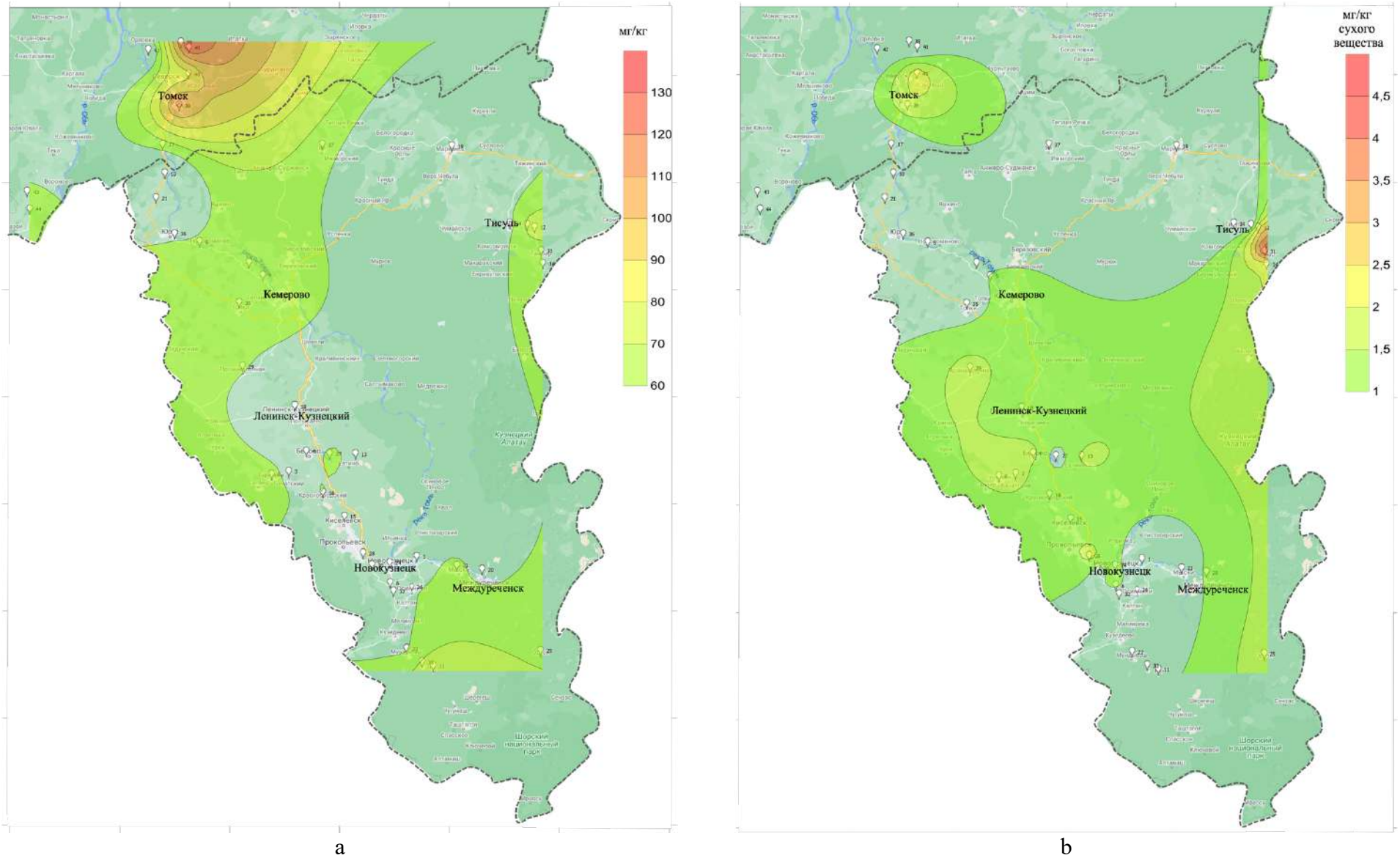


Рисунок 4.18 Карты-схемы распределения ЛРЗЭ (La, Ce, Pr, Nd) в почве (а) и надземной части лабазника вязолистного (*Filipendula ulmaria* (L) Maxim) (b)

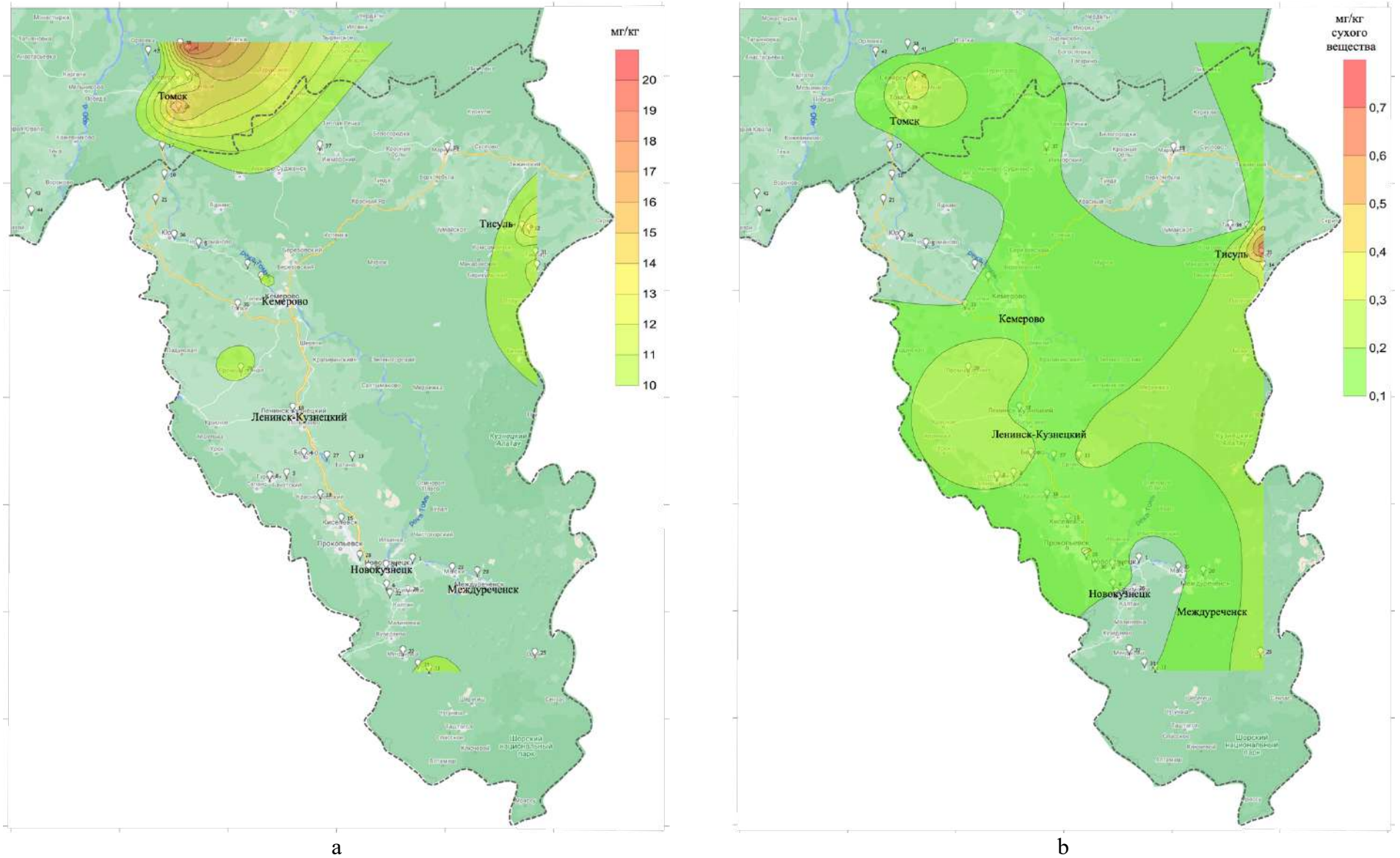


Рисунок 4.19 Карты-схемы распределения СРЗЭ (Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho) в почве (а) и надземной части лабзника вязолистного (*Filipendula ulmaria* (L) Maxim) (б)

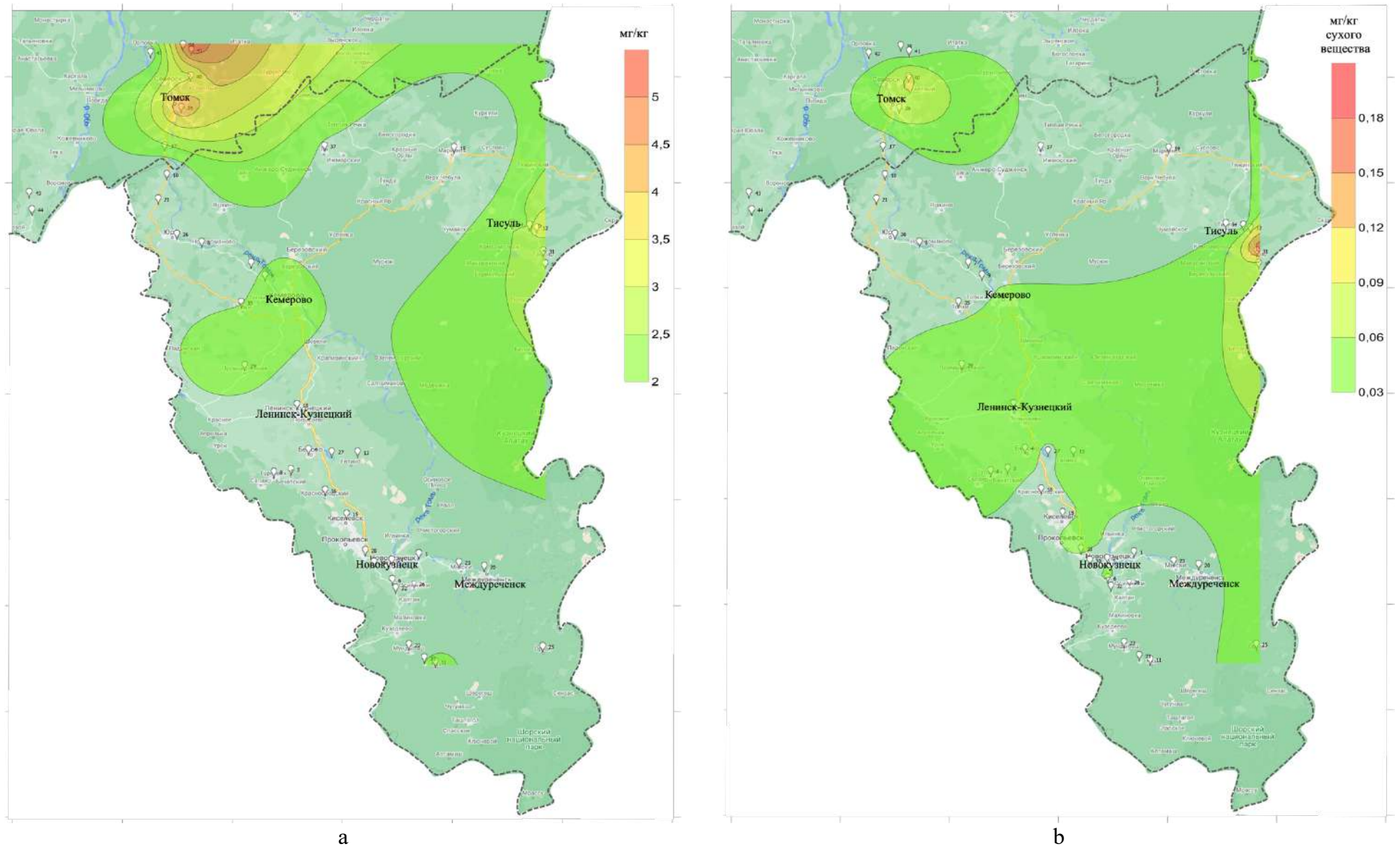


Рисунок 4.20 Карты-схемы распределения ТРЗЭ (Er, Tm, Yb, Lu) в почве (а) и надземной части лабазника вязолистного (*Filipendula ulmaria* (L) Maxim) (б)

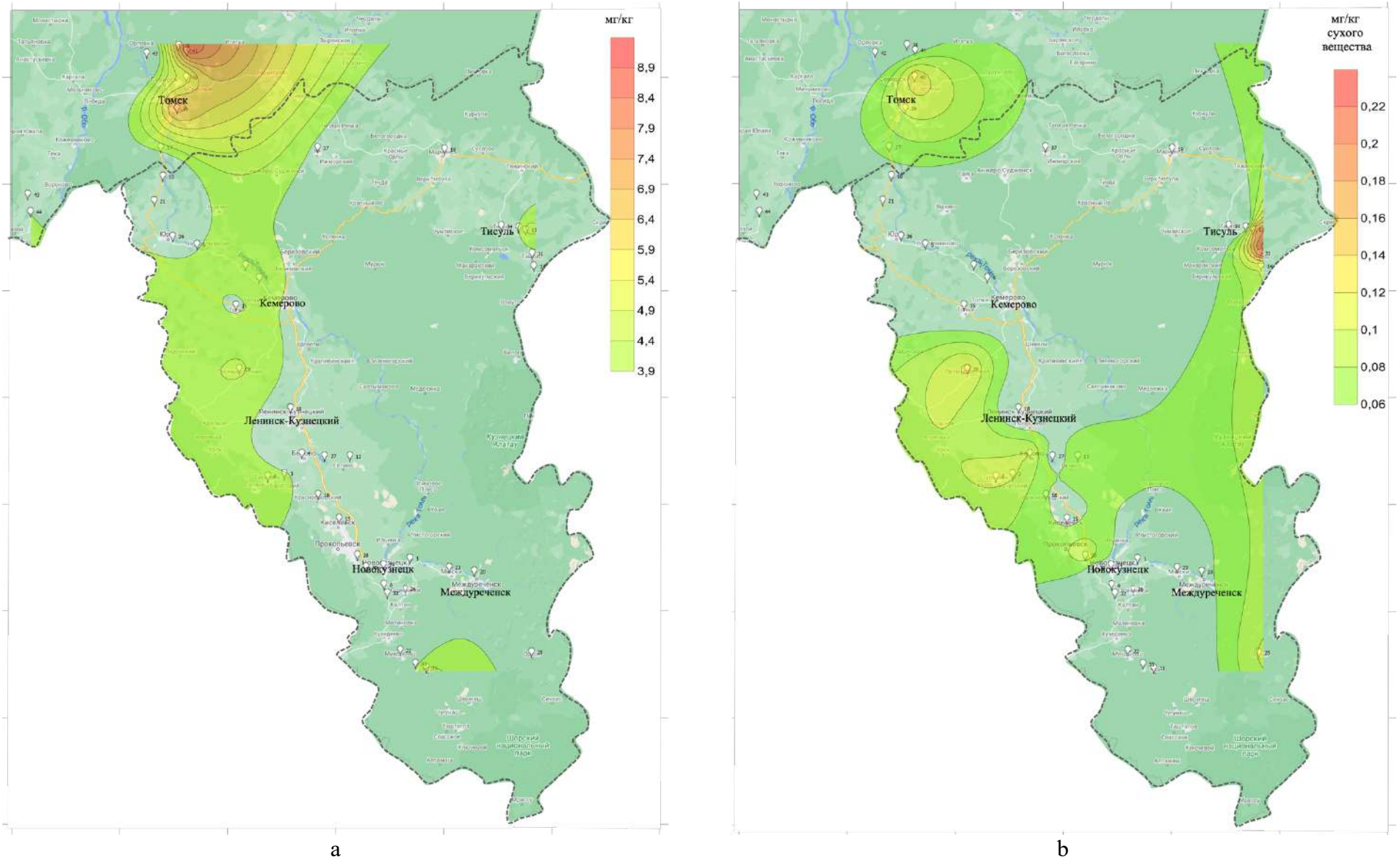


Рисунок 4.21 Карты-схемы распределения Th в почве (а) и надземной части лабазника вязолистного (*Filipendula ulmaria* (L) Maxim) (б)



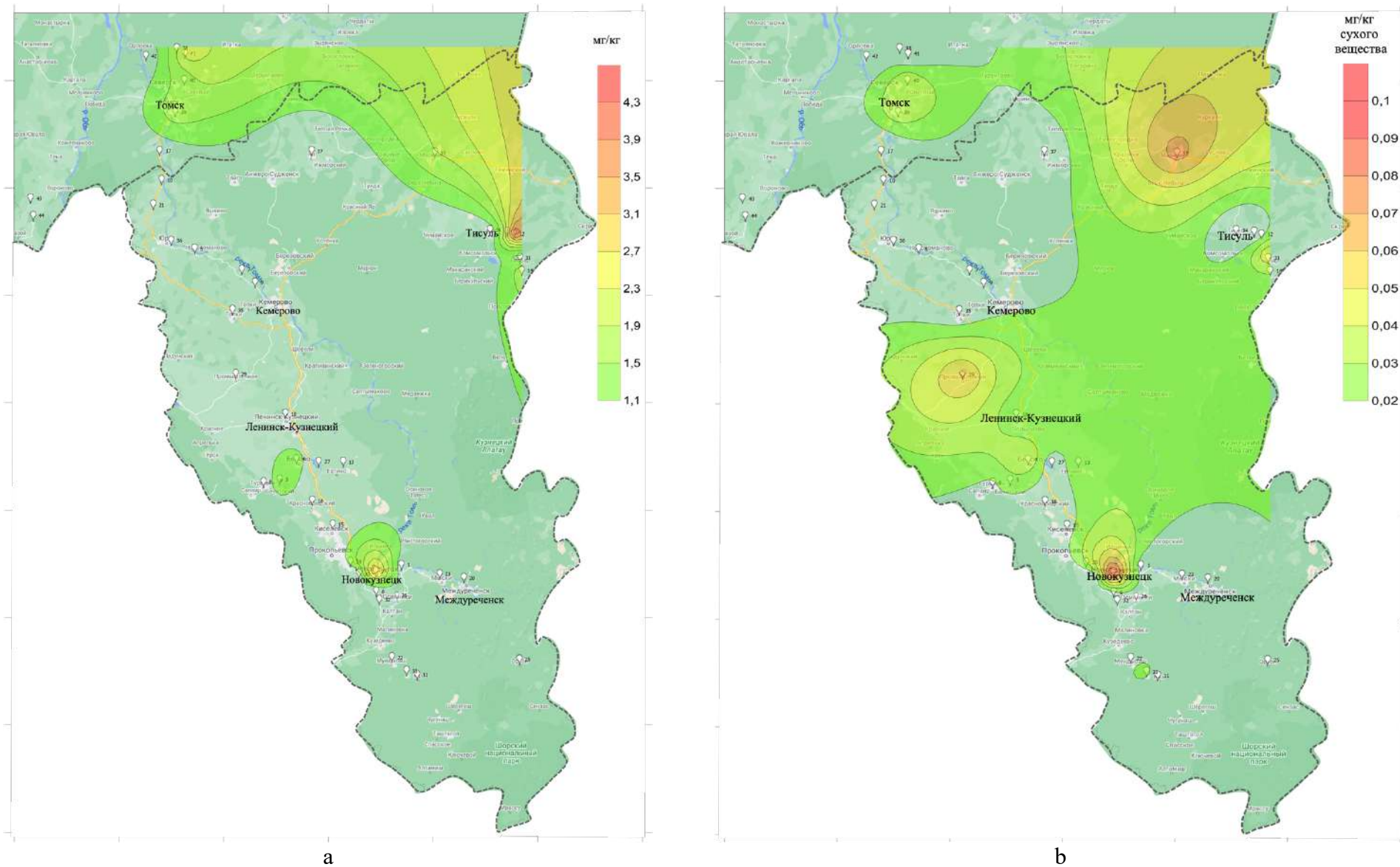


Рисунок 4.22 Карты-схемы распределения U в почве (а) и надземной части лабазника вязолистного (*Filipendula ulmaria* (L) Maxim) (б)

Коэффициенты биологического поглощения (КБП) (содержание РЗЭ, Th и U в золе растения относительно их содержания в почве) в надземной части лабазника вязолистного (*Filipendula ulmaria (L) Maxim*) имеют значения ниже 1 (рисунок 4.23), что свидетельствует об отсутствии интенсивного накопления элементов из почвенных растворов. На территории Кемеровской области, по сравнению с Томской, элементы более активно поглощаются надземной частью лабазника вязолистного (*Filipendula ulmaria (L) Maxim*), за исключением Eu.

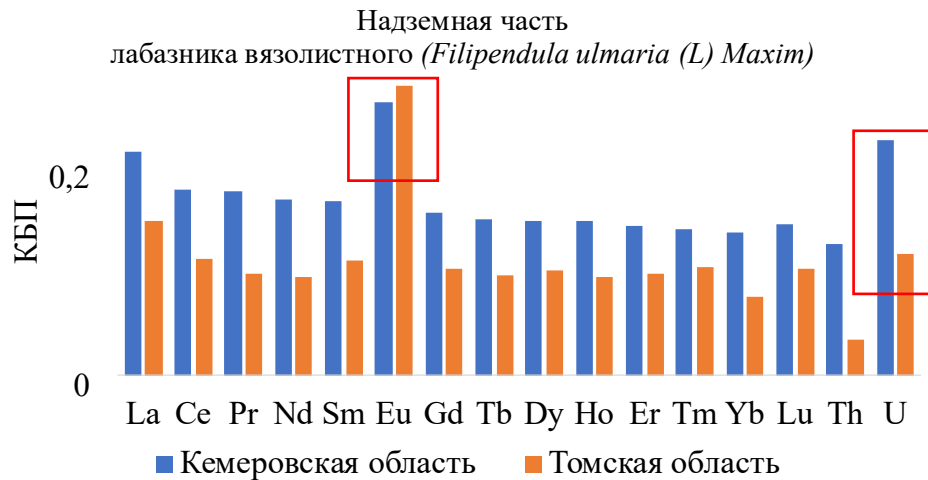
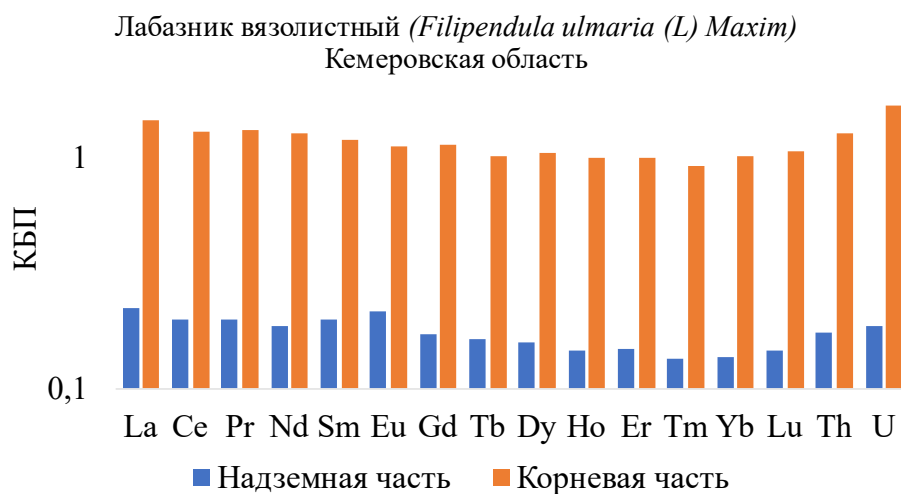


Рисунок 4.23 Коэффициенты биологического поглощения (КБП) РЗЭ, Th и U

Коэффициенты биологического поглощения (КБП), рассчитанный для надземной и корневой части лабазника вязолистного (*Filipendula ulmaria (L) Maxim*) на территории Кемеровской области, показывает наличие барьерной функции в корневой части, где отмечается максимальное поглощение всех рассматриваемых элементов (рисунок 4.24).



4.24 Коэффициенты биологического поглощения (КБП) РЗЭ, Th и U

*В целом, изучение особенностей накопления РЗЭ, Th и U в системе «почва-лабазник вязолистный (*Filipendula ulmaria* (L) Maxim)» на территории Томской и Кемеровской областей позволяет говорить о следующем:*

- 1. Фактические содержания в почве двух областей достаточно близки, и соответствуют литературным данным для почв в целом;*
- 2. В надземной части лабазника вязолистного (*Filipendula ulmaria* (L) Maxim) наблюдается несколько более высокое содержание РЗЭ (за исключением Eu), а также U на территории Кемеровской области;*
- 3. Концентрирование Eu характерно для надземной части лабазника вязолистного (*Filipendula ulmaria* (L) Maxim), произрастающего в Томской области, что связано с большей интенсивностью поглощения с почвенными растворами, о чем свидетельствует коэффициент биологического поглощения (КБП);*
- 4. Для лабазника вязолистного (*Filipendula ulmaria* (L) Maxim) характерным является наличие корневого барьера, как для редкоземельных, так и для радиоактивных (Th, U) элементов;*
- 5. Распределение РЗЭ, Th и U в рамках административных границ областей носит неоднозначный характер и отличие для почв и надземной части лабазника вязолистного (*Filipendula ulmaria* (L) Maxim) связано с наличием корневого барьера у растения, эколого-геохимической ситуации природно-техногенного характера.*

#### **4.2 Особенности концентрирования редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов в волосах человека на территории Томской и Кемеровской областей**

На территории Томской и Кемеровской областей с помощью масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) определены содержания и диапазоны 14 редкоземельных и 2 радиоактивных (Th и U) элементов. На основании полученных результатов установлены особенности накопления и распределения редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов в волосах человека.

##### ***Волосы человека***

Диапазоны содержаний РЗЭ, Th и U представлены в таблице 4.3 и рисунке 4.25. Содержания суммы редкоземельных элементов в волосах человека Томской области варьируют от 0,01 до 0,3; Th – от 0,0001 до 0,005; U – от 0,005 до 0,09 мг/кг соответственно. Содержания суммы редкоземельных элементов в волосах человека Кемеровской области варьируют от 0,005 до 0,62 мг/кг; Th – от 0,0003 до 0,008 мг/кг; U – от 0,001 до 0,17 мг/кг. Коэффициенты вариации

на территории Томской области лежат в пределах от 35% до 239%, на территории Кемеровской области от 59% до 181%. Показатели выше 60%, относят выборку к сильно вариабельной (Ткачев, Юдович, 1975) и обусловлено высокой специфичностью живого вещества. В целом содержания элементов в волосах человека двух областей очень близкие. Территория Кемеровской области характеризуется незначительным превышением элементов средней и тяжелой подгруппы РЗЭ, Th и U. Литературные данные по содержанию редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов в волосах человека представлены результатами по отдельным элементам, в основном легкой подгруппы. Так по данным Zhuk, Kist (1995) установлены содержания La, Th и U у контрольной группы и у пациентов с врожденным миокардозом. У контрольной группы: La – 0,11 мг/кг; Th – 0,62 мг/кг; U – 0,22 мг/кг. У пациентов: La – 0,050 мг/кг; Th – 1,6 мг/кг; U – 0,11 мг/кг. В работе Саета, Ревич и др. (1990) определены содержания 4-х редкоземельных элементов: La – 0,085 мг/кг; Ce – 0,18 мг/кг; Sm – 0,009 мг/кг, Eu – 0,001 мг/кг. С развитием масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой выросло и количество исследований волос человека. Так на территории Китая с развитой горнодобывающей промышленностью (РЗЭ) изучались волосы местных жителей и работников (Wei et al., 2013; Li et al., 2014 и другие). Сумма РЗЭ в волосах местных жителей горнодобывающих территорий Китая составляет 0,51 мг/кг (Li et al., 2014) и в волосах работников горнодобывающей промышленности 1,7 мг/кг (Wei et al., 2013). Полученные нами средние содержания ниже литературных данных, при этом максимальные значения для ряда элементов на территории Томской и Кемеровской областей находятся на уровне с литературными показателями.

Таблица 4.3 Статистические параметры распределения редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов по данным ИСП-МС, мг/кг

Элемент	Томская область		Кемеровская область	
	Среднее геометрическое ± стандартное отклонение (минимум-максимум)	V, %	Среднее геометрическое ± стандартное отклонение (минимум-максимум)	V, %
La	<b>0,02</b> ±0,03 (0,01–0,1)	92	0,01±0,02 (0,0002–0,13)	107
Ce	<b>0,03</b> ±0,04 (0,003–0,15)	85	0,02±0,04 (0,002–0,26)	117
Pr	0,002±0,002 (0,0002–0,007)	59	<b>0,003</b> ±0,009 (0,0001–0,05)	181
Nd	<b>0,009</b> ±0,005 (0,002–0,02)	45	0,008±0,02 (0,0008–0,13)	162

окончание таблицы 4.3

Элемент	Томская область		Кемеровская область	
	Среднее геометрическое ± стандартное отклонение (минимум-максимум)	V, %	Среднее геометрическое ± стандартное отклонение (минимум-максимум)	V, %
Sm	0,001±0,001 (0,0004–0,005)	62	0,002±0,002 (0,0002–0,01)	84
Eu	<b>0,0008</b> ±0,0007 (0,0001–0,002)	69	0,0006±0,0007 (0,0001–0,003)	82
Gd	0,002±0,001 (0,0004–0,004)	49	0,002±0,002 (0,0003–0,008)	76
Tb	0,0003±0,0005 (0,00007–0,002)	105	<b>0,0005</b> ±0,0004 (0,00008–0,002)	70
Dy	0,001±0,0008 (0,0001–0,003)	55	0,001±0,002 (0,0002–0,009)	102
Ho	0,0003±0,0002 (0,00003–0,0006)	50	<b>0,0004</b> ±0,0004 (0,00009–0,002)	69
Er	0,0004±0,0005 (0,0003–0,001)	83	<b>0,001</b> ±0,002 (0,0001–0,01)	98
Tm	0,0001±0,0004 (0,00003–0,0005)	127	<b>0,0004</b> ±0,0003 0,00008–0,002	73
Yb	0,0005±0,0007 (0,0001–0,002)	90	<b>0,0007</b> ±0,001 (0,00008–0,003)	96
Lu	0,0002±0,0001 (0,00009–0,0004)	53	<b>0,0004</b> ±0,0003 (0,00009–0,001)	59
Th	0,002±0,0009 (0,001–0,005)	35	0,003±0,002 (0,0003–0,008)	60
U	0,004±0,02 (0,0005–0,09)	175	<b>0,02</b> ±0,04 (0,001–0,17)	104
РЗЭ	<b>0,07</b> (0,01–0,3)	-	0,06 (0,005–0,62)	-
La/Ce	0,6		0,6	
La/Yb	40		21	
La+Ce/Sm+Eu	24		18	
La+Ce/Yb+Lu	76		38	
Th/U	0,5		0,1	

Примечание: V – коэффициент вариации; жирным шрифтом выделены максимальные содержания элементов на рассматриваемых территориях

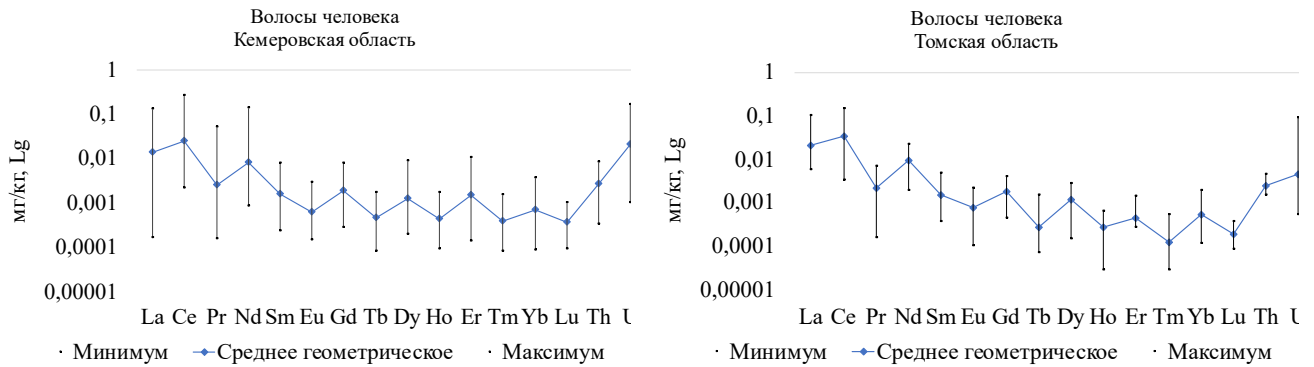


Рисунок 4.25 Диапазоны содержаний РЗЭ, Th и U

Волосы человека характеризуются более неоднородным распределением, с преобладанием тяжелой подгруппы РЗЭ на территории Кемеровской области. Особенно ярко показывает показатель  $LPZЭ/TPZЭ_{NASC}$ , который на территории Кемеровской области равен 0,6, а на территории Томской области 1,6. Фиксируются положительные аномалии Eu:  $\delta Eu=2,0$  на территории Томской области и  $\delta Eu=1,6$  на территории Кемеровской области. (рисунок 4.26).

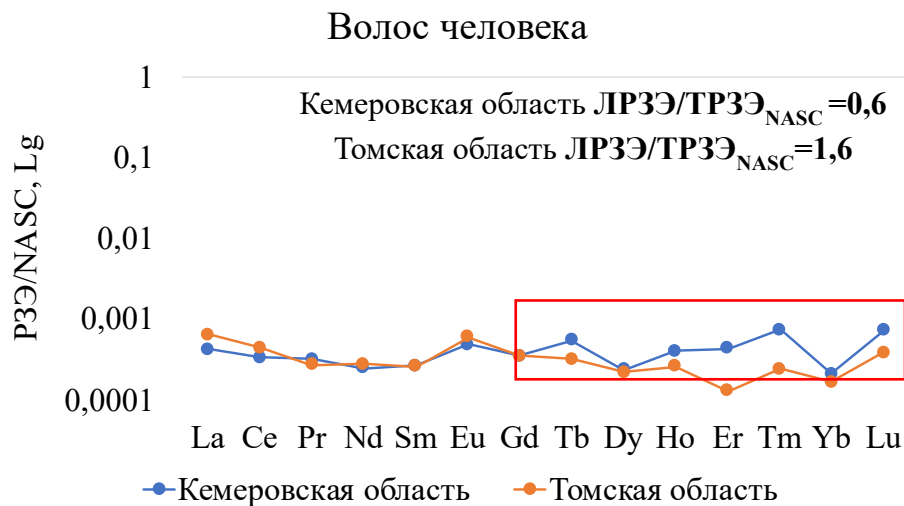


Рисунок 4.26 Кривые распределения РЗЭ, нормированные на NASC

Анализ коэффициентов концентрации (Кк) редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов в волосах человека (относительно кларка ноосферы (Глазовская, 1988)) также подтверждает, что на территории Томской области в большей степени преобладает подгруппа легких РЗЭ, а на территории Кемеровской области – подгруппа тяжелых РЗЭ и U (рисунок 4.27).

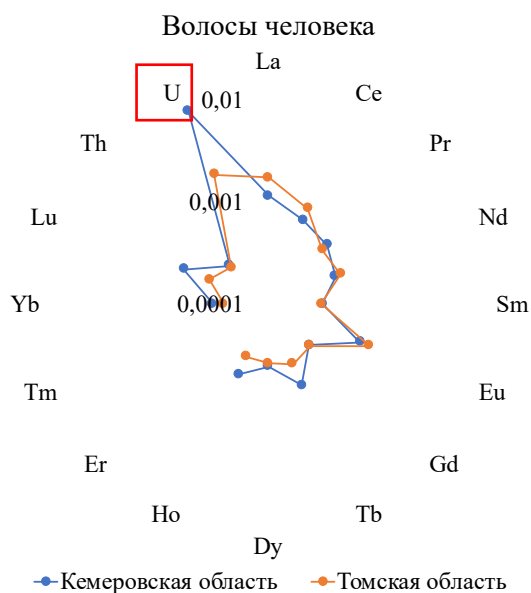
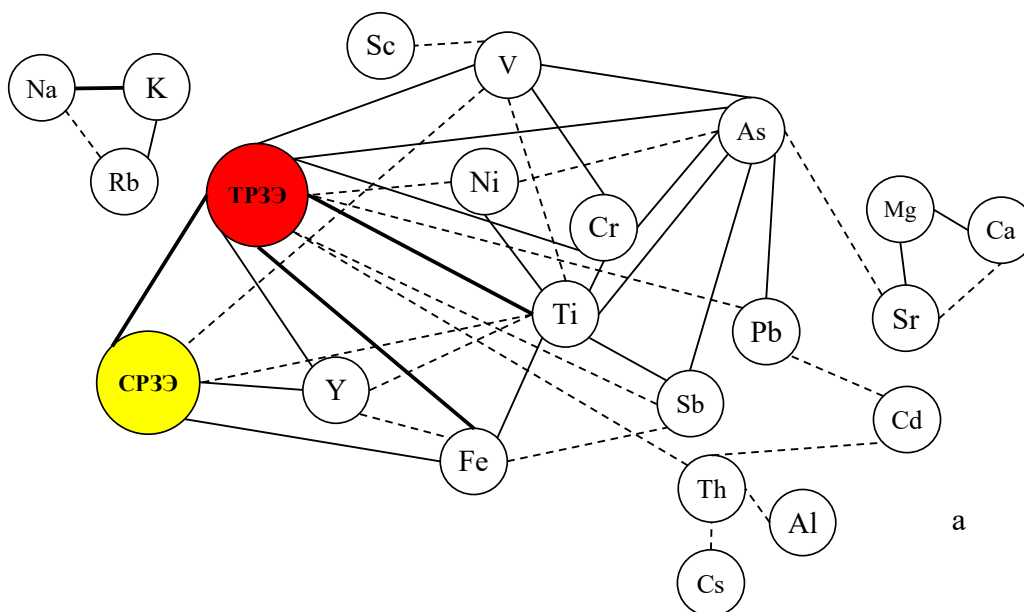


Рисунок 4.27 Содержания элементов относительно кларка ноосферы (Глазовская, 1988)

Анализ корреляционных связей химических элементов в составе волос (рисунок 4.28 а, б) показал, что на территории Кемеровской области значимые связи образуются с подгруппой тяжелых РЗЭ, (критическое значение 0,423 для 22 проб при уровне ошибки  $p=0,05$ ). В то время как территории Томской области более характерным является наличие значимых корреляционных связей с легкой подгруппой РЗЭ (критическое значение 0,316 для 39 проб при уровне ошибки  $p=0,05$ ).



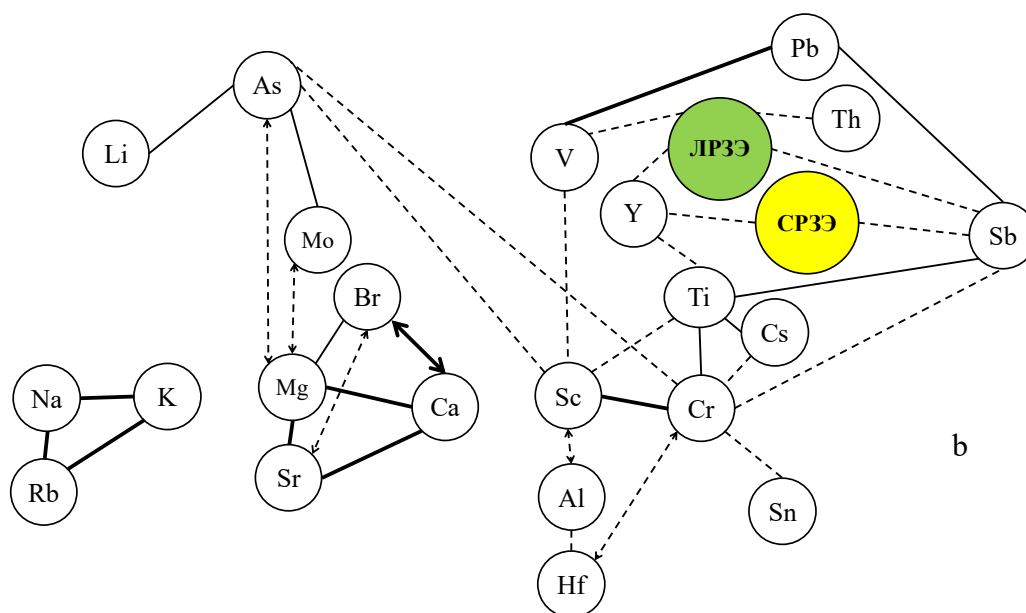


Рисунок 4.28 Корреляционные взаимосвязи химических элементов в составе волос жителей Кемеровской области (а); Томской области (б)

Примечание: сплошной жирной линией показаны основные взаимосвязи на уровне значимости 0,9, сплошной тонкой – на уровне 0,8; штриховой – на уровне 0,7, стрелками – отрицательные корреляции

Таким образом, рассмотрение особенностей накопления РЗЭ, Th и U в волосах человека на территории Томской и Кемеровской областей позволяют говорить о следующих выводах:

1. Фактические содержания в волосах человека близки, и соответствуют литературным данным;
2. В волосах человека на территории Кемеровской области наблюдается несколько более высокое содержание средней и тяжелой подгрупп РЗЭ, а также U;
3. На территории Томской области в составе волос человека отмечается наличие значимых корреляционных связей с легкой подгруппой РЗЭ, в то время как, на территории Кемеровской области значимые связи образуются с подгруппой тяжелых РЗЭ.

В целом для живого вещества отмечается более неоднородное концентрирование изученных элементов как по литературным данным, так и на локальных территориях, что может являться основой для проведения геоэкологического мониторинга и районирования.



## 5 РАЙОНИРОВАНИЕ ТЕРРИТОРИИ ТОМСКОЙ И КЕМЕРОВСКОЙ ОБЛАСТЕЙ ПО УРОВНЯМ СОДЕРЖАНИЯ И СООТНОШЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (Th, U)

Эколого-геохимическая специфика территории и размещение на ней промышленных объектов с определёнными технологическими циклами оказывает существенное влияние на содержание химических элементов в компонентах природной среды и на закономерности концентрирования внутри живых организмов. На основе геоэкологического подхода, с выделением 4-х групп районов (см. глава 3), со специфичными природно-техногенными условиями нами проведено районирование по уровням содержания РЗЭ, Th и U, а также частоте встречаемости аномальных содержаний элементов. Для расчета аномальных содержаний использовалась формула:  $C_a = X * \varepsilon$ , где X – среднее геометрическое содержание элемента;  $\varepsilon$  – стандартный множитель, антилогарифм стандартного отклонения (Перельман А. И., 1999).

Компоненты природной среды на территории I–III групп районов (почва, накипь, волосы и кровь человека) были проанализированы с использованием инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА). Компоненты природной среды на территории IV группы районов (почва, накипь, волосы человека), были проанализированы с использованием масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Территории I–III групп обсуждаются отдельно и не сравниваются с территорией IV группы районов. Дополнительно на территории I, III и IV групп районов были рассмотрены особенности концентрирования РЗЭ, Th и U в лабазнике вязолистном (*Filipendula ulmaria (L) Maxim*) по результатам масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС).

### ***Почва***

Анализ содержаний РЗЭ, Th и U в почве показал, что I группа районов характеризуется максимальными содержаниями, значение суммы РЗЭ варьирует от 43 до 135 мг/кг; Th – 3,5–9,8 мг/кг; U – 1,1–6,3 мг/кг (таблица 5.1). Затем идет территория III группы районов, сумма РЗЭ варьирует от 24 до 154 мг/кг; Th – 1,4–11 мг/кг; U – 0,8–9,4 мг/кг. Минимальные содержания РЗЭ, Th и U отмечаются для территории II группы районов, сумма РЗЭ варьирует от 30 до 96 мг/кг; Th – 1,7–6 мг/кг; U – 0,2–3,2 мг/кг. Соотношения редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов на рассматриваемых территориях имеют незначительный разброс, что определяет почву как наиболее однородный объект исследования.

Таблица 5.1 Содержание редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов в почве групп районов, по данным ИНАА, мг/кг

Элемент	Среднее геометрическое $\pm$ стандартное отклонение (минимум-максимум)		
	I группа	II группа	III группа
La	<b>26</b> $\pm$ 5,1 (11–43)	16 $\pm$ 6,6 (7,7–35)	21 $\pm$ 7,19 (8,2–42)
Ce	<b>53</b> $\pm$ 8,5 (28–73)	31 $\pm$ 9,8 (19–48)	40 $\pm$ 13 (13–93)
Sm	<b>6,0</b> $\pm$ 1,2 (2,1–8,5)	3,4 $\pm$ 1,5 (1,5–6,4)	4 $\pm$ 1,9 (1,2–8,9)
Eu	<b>0,92</b> $\pm$ 0,37 (0,05–1,7)	0,54 $\pm$ 0,25 (0,2–1,1)	0,69 $\pm$ 0,31 (0,26–1,7)
Tb	<b>0,80</b> $\pm$ 0,31 (0,35–2,4)	0,46 $\pm$ 0,25 (0,21–1,2)	0,58 $\pm$ 0,23 (0,15–1,3)
Yb	<b>2,5</b> $\pm$ 0,73 (1–4,8)	1,7 $\pm$ 0,8 (0,8–3,8)	2,1 $\pm$ 0,95 (0,6–5,6)
Lu	<b>0,39</b> $\pm$ 0,18 (0,18–1,2)	0,29 $\pm$ 0,2 (0,14–0,87)	0,35 $\pm$ 0,26 (0,1–1,5)
Th	<b>7,1</b> $\pm$ 1,3 (3,5–9,8)	3,4 $\pm$ 1,3 (1,7–6)	4,9 $\pm$ 1,8 (1,4–11)
U	<b>2,4</b> $\pm$ 1 (1,1–6,3)	1,4 $\pm$ 0,9 (0,2–3,2)	2 $\pm$ 1,3 (0,8–9,4)
РЗЭ	<b>90</b> (43–135)	53 (30–96)	69 (24–154)
La/Ce	0,5	0,5	0,5
La/Yb	11	9,7	9,9
La+Ce/Sm+Eu	12	12	13
La+Ce/Yb+Lu	27	24	25
Th/U	2,9	2,4	2,4

*Примечание: жирным шрифтом выделены максимальные содержания элементов на рассматриваемых территориях*

Для устранения характерного для РЗЭ распределения и определения отдельных аномалий, измеренные концентрации РЗЭ нормируют к различным эталонным образцам (Bau et al., 2018). Нами использовался североамериканский сланец (NASC) (Gromet et al., 1984). Распределение редкоземельных элементов в почве исследуемых территорий в целом не отличается. Почва на территории I группы районов характеризуется более высоким уровнем накопления редкоземельных элементов. Для почв II и III группы районов отмечается повышение тяжелых редкоземельных элементов (рисунок 5.1). Подобная картина наблюдается и при рассмотрении процентного соотношения выявленных аномальных содержаний. На территории I и III группы

районов выявлены аномальные содержания всех изученных элементов (рисунок 5.2). В то время как почвы II группы районов характеризуются аномальными содержаниями La, Tb, Yb, Lu.

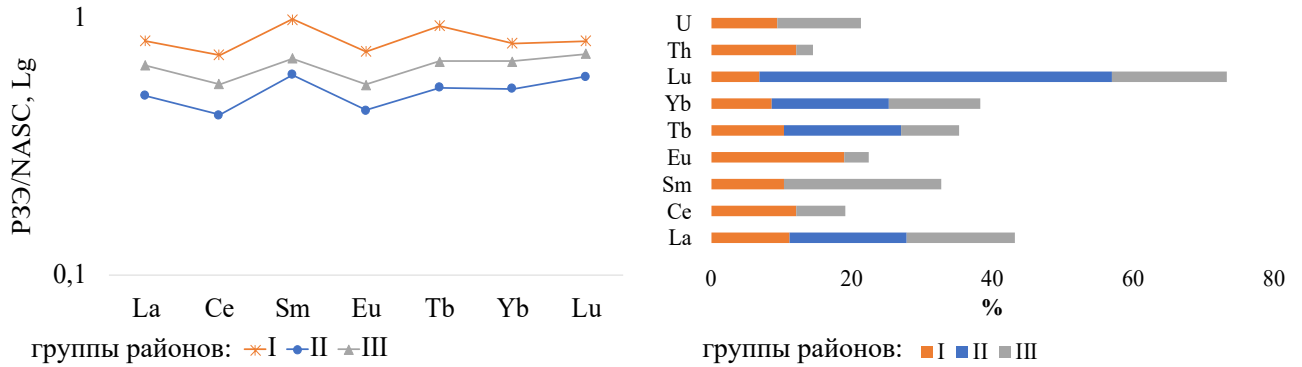


Рисунок 5.1 Кривые распределения РЗЭ, нормированные на NASC и вклад элементов в выявленные аномалии в почве

Выявленные аномальные содержания легких и средних редкоземельных элементов отмеченные на территории I группы так же можно наблюдать при рассмотрении соотношений элементов (рисунок 5.2). Так в почве повышенные содержания легких РЗЭ отмечаются в населенных пунктах Бакчарского района (I группа). В подземных водах Бакчарского района РЗЭ определены в незначительных концентрациях, при этом, повышенные концентрации La зафиксированы в н.п. Коломинские Гривы и Усть-Бакчар (Иванова, Лепокурова, 2015). Так же на данной территории установлены площади распространения ильменит-цирконовых россыпей, особенностью которых являются высокие содержания тория и редкоземельных элементов (Черняев и др., 2001; Рихванов и др., 2001) и фиксируются фосфаты РЗЭ (Rudmin et al., 2019; Перегудина, Домаренко, 2016). Повышенные содержания тяжелых РЗЭ зафиксированы в почвах н.п. Комсомольск (Первомайский район) (II группа).

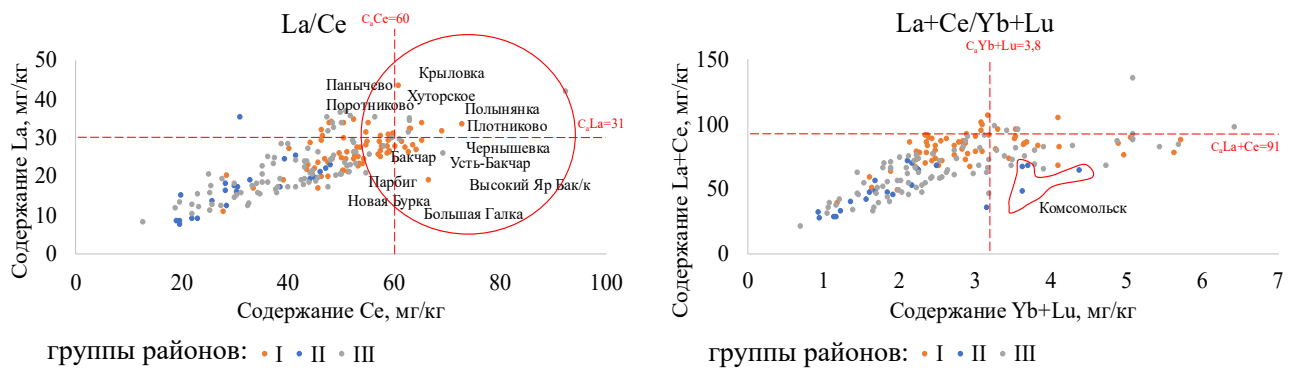


Рисунок 5.2 Распределение населенных пунктов по отношениям РЗЭ в почве

**Солевые отложения природных пресных вод (накись)**

Содержание РЗЭ, Th и U в солевых отложениях природных пресных вод (накись) выше на территории II группы районов. Значение суммы РЗЭ варьирует от 0,47 до 15 мг/кг; Th – 0,1–1,8 мг/кг; U – 0,2–37 мг/кг (таблица 5.2). На территории I группы районов сумма РЗЭ варьирует от 0,18 до 20 мг/кг; Th – 0,003–1,7 мг/кг; U – 0,02–27 мг/кг. Территория III группы районов характеризуется следующими значениями суммы РЗЭ: от 0,08 до 40 мг/кг; Th – 0,01–2,6 мг/кг; U – 0,06–66 мг/кг. Соотношения РЗЭ, Th и U характеризуются незначительным разбросом.

Таблица 5.2 Содержание редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов в солевых отложениях природных пресных вод (накись) групп районов по данным ИНАА, мг/кг

Элемент	Среднее геометрическое ± стандартное отклонение (минимум-максимум)		
	I группа	II группа	III группа
La	0,22±0,65 (0,007–3,8)	<b>0,72±0,82</b> (0,11–3)	0,33±0,73 (0,01–5,8)
Ce	0,78±2,3 (0,1–14)	<b>1,5±1,6</b> (0,2–5)	0,70±3,8 (0,04–22)
Sm	0,11±0,22 (0,01–0,98)	<b>0,28±0,7</b> (0,03–2,7)	0,05±0,74 (0,005–8,7)
Eu	0,04±0,12 (0,02–0,4)	<b>0,15±0,17</b> (0,03–0,5)	0,02±0,11 (0,005–0,89)
Tb	0,03±0,02 (0,02–0,12)	<b>0,07±0,1</b> (0,04–0,46)	0,03±0,04 (0,01–0,47)
Yb	0,03±0,05 (0,02–0,35)	<b>0,11±0,62</b> (0,05–2,5)	0,04±0,14 (0,01–1,6)
Lu	0,01±0,02 (0,002–0,12)	<b>0,02±0,12</b> (0,01–0,49)	0,005±0,04 (0,002–0,37)
Th	0,07±0,24 (0,003–1,7)	<b>0,26±0,43</b> (0,1–1,8)	0,04±0,31 (0,01–2,6)
U	0,20±4,1 (0,02–27)	0,50±9,4 (0,2–37)	<b>0,52±9,9</b> (0,06–66)
РЗЭ	1,2 (0,18–20)	<b>2,9</b> (0,47–15)	1,2 (0,08–40)
La/Ce	0,3	0,5	0,5
La/Yb	6,2	6,7	8,0
La+Ce/Sm+Eu	6,8	5,1	15
La+Ce/Yb+Lu	25	17	22
Th/U	0,3	0,5	0,08

Примечание: жирным шрифтом выделены максимальные содержания элементов на рассматриваемых территориях

Солевые отложения природных пресных вод (накись) на территории II группы районов характеризуются максимальным накоплением редкоземельных элементов, а частности средних и тяжелых, относительно других территорий (рисунок 5.3). Это может свидетельствовать о нахождении редкоземельных элементов в растворенном виде, их присутствии в местных водах и поступлении в накись. В процентном соотношении количество выявленных аномальных содержаний в солевых отложениях природных пресных вод (накись) уменьшается от III группы к I и II (рисунок 5.3). Вклад в общее количество аномальных содержаний вносят все элементы.

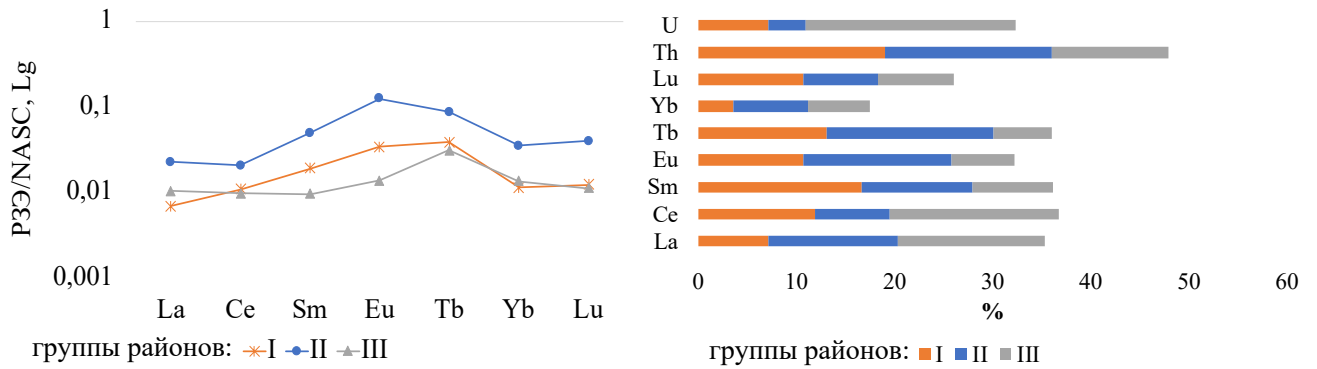
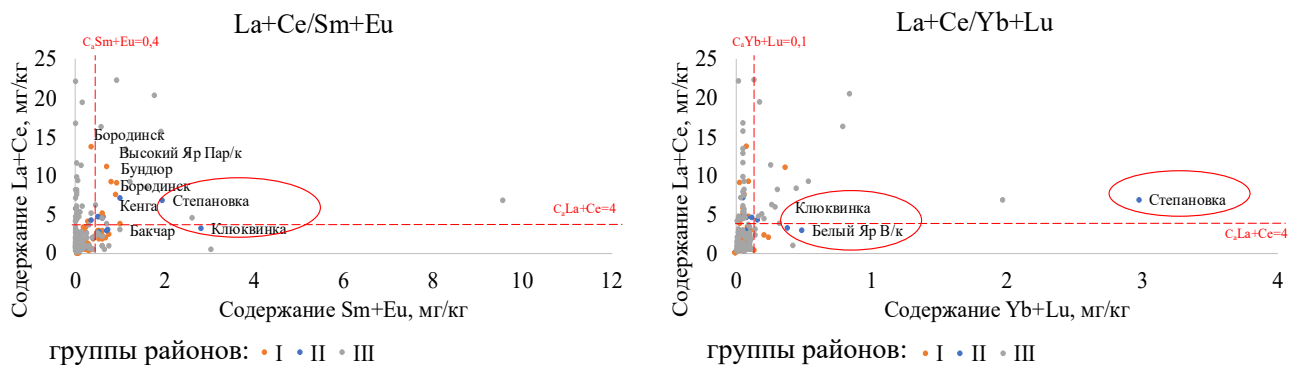
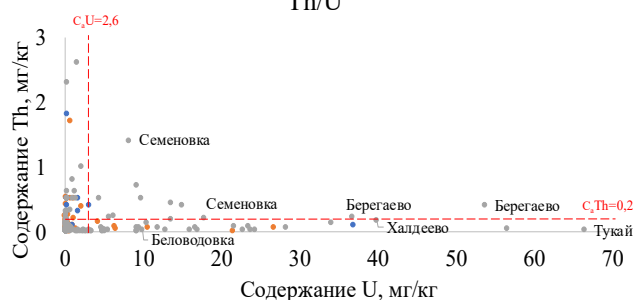


Рисунок 5.3 Кривые распределения РЗЭ, нормированные на NASC и вклад элементов в выявленные аномалии в солевых отложениях природных пресных вод (накись)

Анализ соотношений редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов показал, что солевые отложения природных пресных вод (накись), отобранные в населенных пунктах (Степановка, Клюквинка, Белый Яр) II группы районов характеризуются повышенными содержаниями средних и тяжелых редкоземельных элементов (рисунок 5.4), что так же прослеживается и для почв II группы районов (рисунок 5.2). Повышенные содержания легких и средних редкоземельных элементов фиксируются в населенных пунктах (Бородинск, Высокий Яр, Бундюр, Кенга, Бакчар) I группы районов, что характерно и для почв (рисунок 5.2). Населенные пункты Зырянского и Томского районов (Семеновка, Беловодовка, Берегаево, Халдеево, Тукай) (III группа) характеризуются более высокими содержаниями U.



Th/U



группы районов: • I • II • III

Рисунок 5.4 Распределение населенных пунктов по отношениям РЗЭ, Th и U в солевых отложениях природных пресных вод (накись)

### Волосы человека

Содержание суммы РЗЭ, Th и U в волосах человека выше на территории III группы районов и уменьшается к I и II группам (таблица 5.3). Территории III группы характеризуется следующими значениями суммы РЗЭ в волосах человека: от 0,06 до 11 мг/кг; Th – 0,04–3,5 мг/кг; U – 0,01–1,6 мг/кг. На территории I группы сумма РЗЭ варьирует от 0,06 до 5,4 мг/кг; Th – 0,0001–0,33 мг/кг; U – 0,01–3 мг/кг. Сумма РЗЭ на территории II группы варьирует от 0,04 до 3,5 мг/кг; Th – 0,001–0,05 мг/кг; U – 0,01–0,24 мг/кг. В волосах человека на рассматриваемых территориях соотношения редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов значительно дифференцируются. На территории III группы происходит нарушение La/Ce отношения (значение – 1,2). По отношению легких РЗЭ к средним и тяжелым РЗЭ выделяются волосы жителей территории II группы, где по La+Ce/Sm+Eu соотношению значение максимальное (22), а по La+Ce/Yb+Lu соотношению минимальное (7,1) относительно двух других рассматриваемых территорий.

Таблица 5.3 Содержание редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов в волосах человека групп районов по данным ИНАА, мг/кг

Элемент	Среднее геометрическое ± стандартное отклонение (минимум-максимум)		
	I группа	II группа	III группа
La	0,10±0,2 (0,001–1,3)	0,04±0,23 (0,003–1,3)	<b>0,19±0,36</b> (0,01–2,8)
Ce	<b>0,23±0,44</b> (0,04–2,4)	0,19±0,43 (0,001–1,6)	0,16±0,52 (0,02–5,1)
Sm	<b>0,05±0,17</b> (0,002–1,4)	0,003±0,08 (0,001–0,41)	0,04±0,12 (0,001–0,72)
Eu	0,005±0,01 (0,001–0,03)	0,007±0,01 (0,003–0,03)	<b>0,01±0,01</b> (0,003–0,16)

окончание таблицы 5.3

Элемент	Среднее геометрическое $\pm$ стандартное отклонение (минимум-максимум)		
	I группа	II группа	III группа
Tb	0,01 $\pm$ 0,01 (0,004–0,03)	0,01 $\pm$ 0,002 (0,01–0,02)	0,01 $\pm$ 0,01 (0,01–0,06)
Yb	0,02 $\pm$ 0,02 (0,01–0,2)	<b>0,03</b> $\pm$ 0,01 (0,02–0,05)	0,02 $\pm$ 0,05 (0,01–0,85)
Lu	0,003 $\pm$ 0,004 (0,002–0,03)	0,002 $\pm$ 0,01 (0,0004–0,04)	<b>0,01</b> $\pm$ 0,06 (0,001–0,86)
Th	0,01 $\pm$ 0,03 (0,0001–0,33)	0,01 $\pm$ 0,01 (0,001–0,05)	<b>0,02</b> $\pm$ 0,34 (0,004–3,5)
U	0,07 $\pm$ 0,35 (0,01–3)	0,03 $\pm$ 0,05 (0,01–0,24)	<b>0,09</b> $\pm$ 0,23 (0,01–1,6)
PЗЭ	0,42 (0,06–5,4)	0,29 (0,04–3,5)	<b>0,44</b> (0,06–11)
La/Ce	0,4	0,2	1,2
La/Yb	6,0	1,4	8,4
La+Ce/Sm+Eu	6,1	22	7,1
La+Ce/Yb+Lu	17	7,1	13
Th/U	0,2	0,3	0,2

*Примечание: жирным шрифтом выделены максимальные содержания элементов на рассматриваемых территориях*

Волосы человека, отобранные на территории III группы районов, характеризуется накоплением средних и тяжелых редкоземельных элементов (рисунок 5.5). На территории I группы отмечается накопление La и Lu в волосах, в свою очередь волосы, отобранные на территории II группы, характеризуются наименьшим уровнем накопления редкоземельных элементов и самариевым минимумом. В процентном соотношении количество выявленных аномальных содержаний в волосах человека уменьшается от III группы к I и II (рисунок 5.5). Волосы I и III группы районов характеризуются аномалиями всех изученных элементов, на территории II группы аномальные содержания отмечены для La, Ce, Sm, Eu, Yb, Lu. Следует отметить близкое поведение к накипи. Это связано, по-видимому, с содержанием в живых организмах значительного количества воды и это следует учитывать в эколого-геохимических исследованиях (Рихванов и др., 2019).

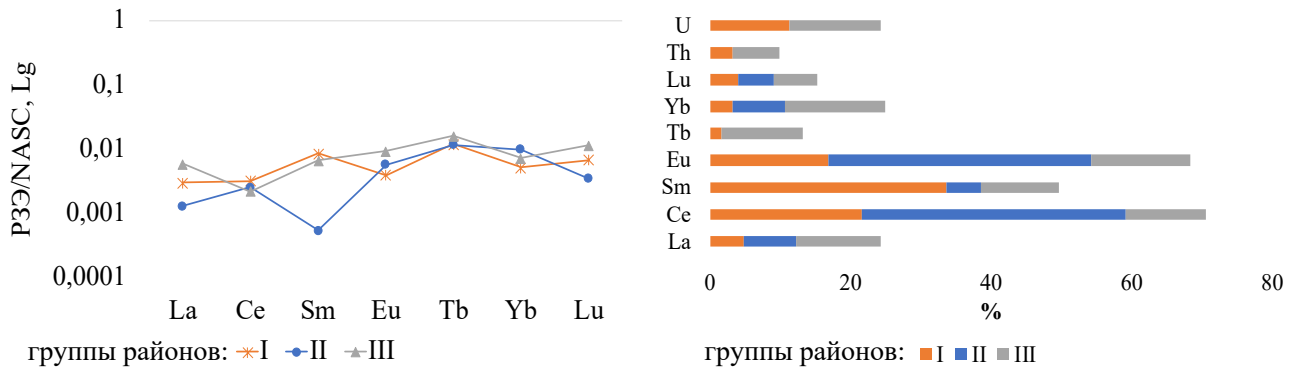


Рисунок 5.5 Кривые распределения РЗЭ, нормированные на NASC и вклад элементов в выявленные аномалии в волосах человека

Повышенные содержания Sm в волосах человека на территории I группы подтверждаются соотношениями легких и средних редкоземельных элементов. В населенных пунктах (Бакчар, Новая Бурка, Богатыревка, Хуторское) I группы районов фиксируются более высокие концентрации средних РЗЭ (рисунок 5.6). На территории Томского района (III группа) отмечаются повышенные содержания тяжелых и легких РЗЭ.

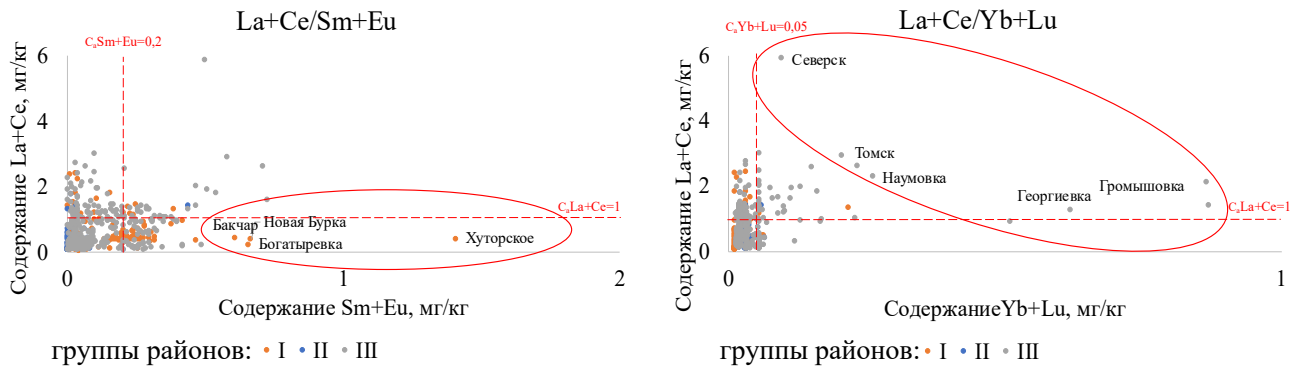


Рисунок 5.6 Распределение населенных пунктов по отношениям РЗЭ в волосах человека

Населенные пункты Томского района (Наумовка, Георгиевка, Козюлино, Самусь, Моряковский Затон, Орловка) выделяются при рассмотрении тройных диаграмм РЗЭ-Th-U и ЛРЗЭ-СРЗЭ-ТРЗЭ соотношений. Данные населенные пункты относятся к зоне Северного промышленного узла. В волосах жителей данных н.п. отмечается повышенное содержание Th и тяжелых РЗЭ (рисунок 5.7).



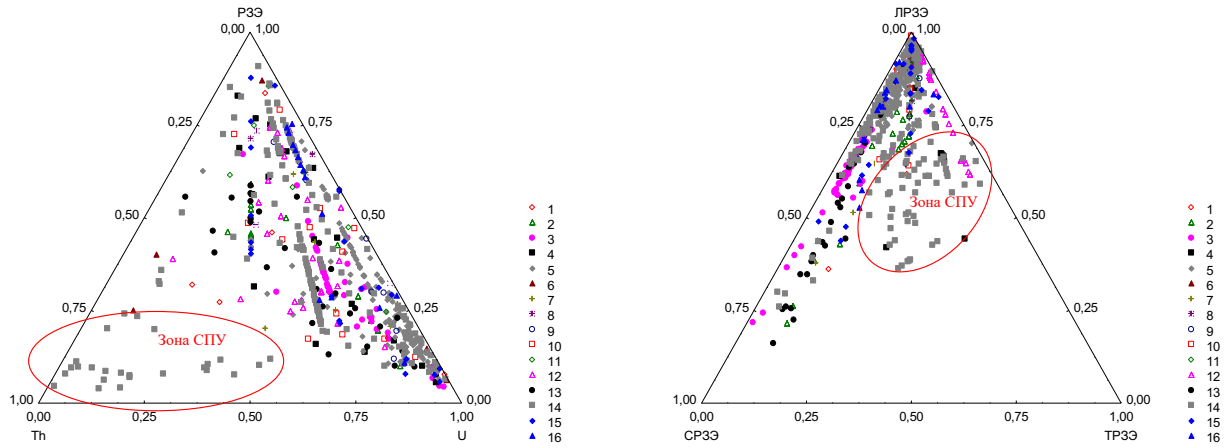


Рисунок 5.7 Тройная диаграмма соотношения Th-U-PЗЭ и ЛРЗЭ-СРЗЭ-ТРЗЭ в волосах человека населенных пунктов районов Томской области:

1-Александровский; 2-Асиновский; 3-Бакчарский; 4-Верхнекетский; 5-Зырянский; 6-Каргасокский;  
7-Кожевниковский; 8-Колпашевский; 9-Кривошеинский; 10-Молчановский; 11-Парабельский;  
12-Первомайский; 13-Тегульдетский; 14-Томский; 15-Чаинский; 16-Шегарский

### **Кровь человека**

Содержание суммы РЗЭ, Th и U в крови человека выше на территории III группы районов и уменьшается к I и II группам (таблица 5.4). Территории III группы характеризуется следующими значениями суммы РЗЭ: от 0,05 до 2,4 мг/кг; Th – 0,002–0,14 мг/кг; U – 0,001–2,5 мг/кг. На территории I группы сумма РЗЭ варьирует от 0,08 до 1,7 мг/кг; Th – 0,004–0,04 мг/кг; U – 0,02–0,15 мг/кг. Сумма РЗЭ на территории II группы варьирует от 0,05 до 1мг/кг; Th – 0,01–0,02 мг/кг; U – 0,02–0,2 мг/кг. В крови жителей II и III группы районов происходит нарушение La/Ce соотношения (значения: 2,7 и 1,0 соответственно). На территории I группы, в крови человека в большей степени происходит концентрирование тяжелых РЗЭ чем легких, о чем свидетельствует низкое La/Yb соотношение (0,4).

Таблица 5.4 Содержание редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов в крови человека групп районов по данным ИНАА, мг/кг

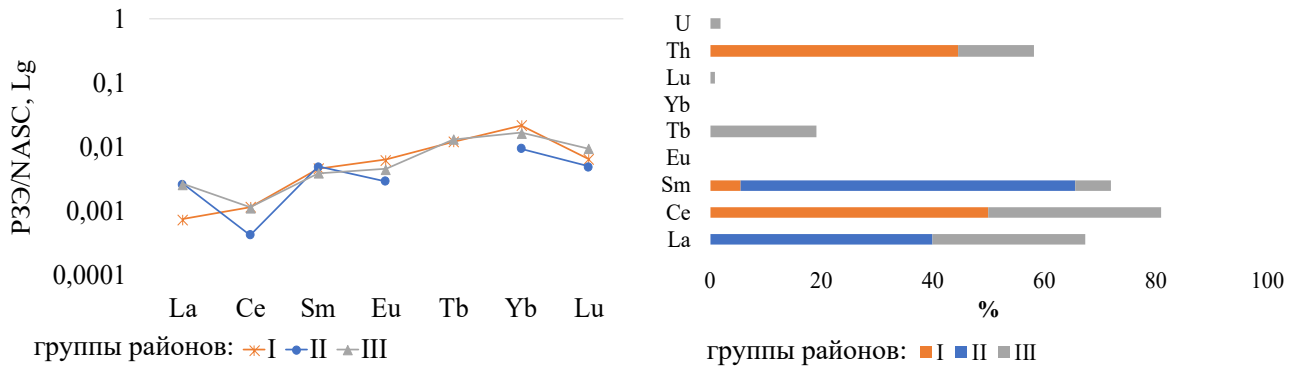
Элемент	Среднее геометрическое ± стандартное отклонение (минимум-максимум)		
	I группа	II группа	III группа
La	0,02±0,03 (0,01–0,11)	0,09±0,14 (0,02–0,37)	0,09±0,12 (0,003–0,84)
Ce	0,09±0,23 (0,05–1,2)	0,03±0,03 (0,01–0,1)	0,09±0,2 (0,003–1,2)
Sm	0,03±0,03 (0,001–0,21)	0,03±0,19 (0,02–0,48)	0,02±0,03 (0,002–0,24)

окончание таблицы 5.4

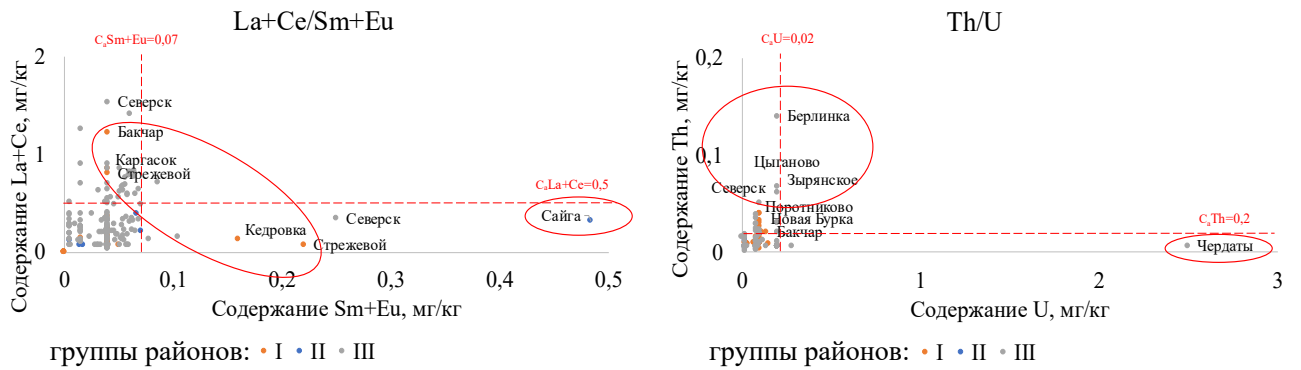
Элемент	Среднее геометрическое $\pm$ стандартное отклонение (минимум-максимум)		
	I группа	II группа	III группа
Eu	<b>0,008</b> $\pm$ 0,003 (0,002–0,01)	0,004 $\pm$ 0,001 (0,003–0,005)	0,006 $\pm$ 0,03 (0,003–0,01)
Tb	0,010 $\pm$ 0,01 (0,007–0,03)	-	0,011 $\pm$ 0,01 (0,009–0,03)
Yb	<b>0,07</b> $\pm$ 0,03 (0,01–0,1)	0,03 $\pm$ 0,02 (0,01–0,05)	0,05 $\pm$ 0,02 (0,03–0,1)
Lu	0,003 $\pm$ 0,001 (0,003–0,01)	0,002 $\pm$ 0,005 (0,001–0,01)	<b>0,005</b> $\pm$ 0,004 (0,001–0,02)
Th	0,01 $\pm$ 0,01 (0,004–0,04)	0,009 $\pm$ 0,01 (0,01–0,02)	0,01 $\pm$ 0,01 (0,002–0,14)
U	0,09 $\pm$ 0,03 (0,02–0,15)	0,06 $\pm$ 0,09 (0,02–0,2)	<b>0,1</b> $\pm$ 0,2 (0,001–2,5)
PЗЭ	0,23 (0,08–1,7)	0,18 (0,05–1)	<b>0,27</b> (0,05–2,4)
La/Ce	0,3	2,7	1,0
La/Yb	0,4	2,9	1,6
La+Ce/Sm+Eu	3,2	3,6	5,9
La+Ce/Yb+Lu	1,5	3,7	3,0
Th/U	0,1	0,2	0,1

Примечание: жирным шрифтом выделены максимальные содержания элементов на рассматриваемых территориях; «–» – содержание элемента ниже предела обнаружения

В крови жителей Томской области отмечается повышенное накопление тяжелых редкоземельных элементов, в частности выделяется территория III группы районов, которая характеризуется максимальным накоплением Yb (рисунок 5.8). Схожее поведение тяжелых редкоземельных элементов отмечается для морской воды с высоким содержанием органического веществ (Дубинин, 2006). Поскольку некоторые авторы (Кист, 1987) отмечают схожесть крови человека с морской водой, мы считаем возможным, что увеличение Yb в крови человека объясняется нахождением Yb в виде металлоорганических комплексов. Территория II группы районов характеризуется минимальным Ce и максимальным Sm. Максимальное количество выявленных аномальных содержаний отмечается на территории III группы (рисунок 5.8). Основной вклад в общее количество аномалий вносят La, Ce, Sm, Tb, Th. Кровь жителей I группы характеризуется аномальными содержаниями Ce, Sm, Tb, Th, территория II группы районов характеризуется аномалиями La и Sm. Близкое поведение к накипи, как схожестью крови с морской водой (Кист, 1987, так и содержанием значительного количества воды в живых организмах (Рихванов и др., 2019).



Анализ  $La+Ce/Sm+Eu$  отношения показал, что выделяются населенные пункты (Бакчар, Каргасок, Стрежевой) I группы, с повышенными содержаниями как легких, так и средних РЗЭ (рисунок 5.9). Так же высокие содержания легких и средних РЗЭ отмечается в н.п. Северск (III группа). Максимальные содержания средних РЗЭ зафиксированы в н.п. Сайга, что согласуется с выявленными аномальными содержаниями Sm. По Th/U отношению выделяются населённые пункты III группы, в ряде населенных пунктов отмечается высокие содержания Th (Берлинка, Цыганово, Зырянское, Северск), а в н.п. Чердаты отмечается максимум U. Кроме того, населенные пункты I группы характеризуются повышенными содержаниями Th (Поротниково, Новая Бурка, Бакчар).



Нормирование редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов рассматриваемых территорий к среднему геометрическому по всей выборке, позволило для каждого изученного компонента природной среды определить свой геохимический спектр (таблица 5.5). Для комплекса компонентов природной среды (почва, накипь, волосы и кровь человека) были выделены общие элементы, концентрирующиеся во всех объектах. На территории I группы районов – Sm, Ce, Th, Eu; на территории II группы районов – Sm, Yb; на территории III группы

районов – La, U, Yb, Lu, Th. На территории IV группы районов геохимические спектры были определены на основе результатов масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Общие элементы, концентрирующиеся в комплексе компонентов природной среды (почва, накипь, волосы человека) – U, Th, Ho, Tb, Gd. Специфика накопления U на территории IV группы районов совпадает с таковой, определенной ранее по системе «почва-лабазник вязолистный (*Filipendula ulmaria* (L) Maxim)».

Таблица 5.5 Геохимические ряды РЗЭ, Th и U в компонентах природной среды групп районов

Группы районов	Кк (относительного среднего по выборке)	Компоненты природной среды
I	<b>Sm1,3; Tb1,3; Th1,3; La1,2; Ce1,2; Eu1,2; U1,2; Yb1,1; Lu1,1</b>	почва
	<b>Eu1,7; Sm1,5; Th1,4; Tb1,1; Ce1; Lu1; Yb0,8; La0,7; U0,5</b>	накипь
	<b>Eu1,3; Yb1,2; Th1,2; Sm1,1; Ce1; Tb0,9; U0,9; Lu0,8; La0,4</b>	кровь
	<b>Sm1,5; Ce1,3; U0,9; Tb0,8; Yb0,8; Lu0,8; Th0,8; La0,7; Eu0,5</b>	волос
II	<b>Lu1; Sm1; Yb1; La0,7; Ce0,7; Eu0,7; Tb0,7; U0,7; Th0,6</b>	почва
	<b>Eu6,4; Th5; Sm4; Lu3,3; Yb2,6; Tb2,5; La2,3; Ce2; U1,2</b>	накипь
	<b>La1,4; Sm1,2; Tb0,9; Th0,9; Eu0,6; Lu0,6; U0,6; Yb0,5; Ce0,4</b>	кровь
	<b>Yb1,4; Ce1; Eu0,8; Tb0,8; Th0,7; Lu0,4; U0,4; La0,3; Sm0,1</b>	волос
III	<b>La1; Yb1; Lu1; U1; Th1; Ce0,9; Sm0,9; Eu0,9; Tb0,9</b>	почва
	<b>U1,3; La1,1; Yb1; Ce0,9; Tb0,9; Lu0,9; Sm0,8; Th0,8; Eu0,7</b>	накипь
	<b>La1,4; Lu1,1; U1,1; Ce1; Sm1; Tb1; Th1; Eu0,9; Yb0,9</b>	кровь
	<b>La1,4; Eu1,3; Lu1,3; Sm1,2; U1,2; Tb1,1; Yb1,1; Th1,1; Ce0,9</b>	волос
IV*	<b>U1,1; Ho1; Dy1; Er1; Gd1; Tb1; Tm1; Yb1; Sm1; Eu1; Lu1; Th1; Nd1; Pr1; La1; Ce1</b>	почва
	<b>U2,8; Th1,1; Ho1,1; Tb1; Gd1; Tm0,9; Lu0,9; Dy0,9; Ce0,9; Nd0,9; La0,9; Pr0,9; Er0,8; Eu0,8; Yb0,8; Sm0,7</b>	накипь
	<b>U1,7; Er1,3; Ho1,2; Tb1,2; Lu1,2; Tm1,1; Yb1,1; Pr1,1; Dy1; Th1; Sm1; Gd1; Nd1; Eu0,9; Ce0,9; La0,9</b>	волос

Примечание: жирным шрифтом выделены элементы с  $Kk > 1$ ; красным – элементы, повторяющиеся в 4-х компонентах природной среды; зеленым – элементы, повторяющиеся в 3-х компонентах природной среды; с \* – для территории IV группы районов Кк посчитаны по результатам масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС)

#### Лабазник вязолистный (*Filipendula ulmaria* (L) Maxim)

Дополнительно на территории I, III и IV групп районов были рассмотрены особенности концентрирования РЗЭ, Th и U в лабазнике вязолистном (*Filipendula ulmaria* (L) Maxim). Анализ средних содержаний РЗЭ (таблица 5.6) показал, что растения, произрастающие на территории I группы районов, характеризуются более высокими содержаниями элементов относительно других территорий. Значение суммы РЗЭ варьирует от 0,17 до 3,9 мг/кг. На территории IV группы

сумма РЗЭ варьирует от 0,10 до 5,4 мг/кг; III группы – от 0,15 до 2,8 мг/кг. По содержанию Th на первом месте идут территории III и IV группы районов. На территории III группы Th варьирует от 0,001 до 0,14 мг/кг, на территории IV группы – от 0,0001 до 0,23 мг/кг. Максимальные содержания U отмечаются на территории IV группы районов, значения варьируют от 0,002 до 0,10 мг/кг. Значительный разброс значений отмечается для соотношений элементов. Территория I группы характеризуется максимальным значением La+Ce/Yb+Lu отношения (90), с уменьшением на территории III (60) и IV (53) групп. Значение Th/U отношения на территории I группы минимальное (1,5), с увеличением на территории III (2,9) и IV (2,1) групп районов.

Таблица 5.6 Содержание редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов в наземной части лабазника вязолистного (*Filipendula ulmaria* (L) Maxim) групп районов по данным ИСП-МС, мг/кг сухого вещества

Элемент	Среднее геометрическое ± стандартное отклонение (минимум-максимум)		
	I группа	III группа	IV группа
La	<b>0,20</b> ±0,31 (0,05–1,1)	0,13±0,13 (0,04–0,55)	0,13±0,17 (0,03–1,1)
Ce	<b>0,33</b> ±0,51 (0,06–1,8)	0,21±0,24 (0,07–1,2)	0,21±0,32 (0,04–2,1)
Pr	0,03±0,04 (0,009–0,13)	0,02±0,03 (0,006–0,12)	0,03±0,04 (0,005–0,24)
Nd	<b>0,13</b> ±0,17 (0,03–0,49)	0,09±0,11 (0,02–0,49)	0,10±0,15 (0,02–1,0)
Sm	<b>0,03</b> ±0,04 (0,007–0,13)	0,02±0,02 (0,003–0,11)	0,02±0,03 (0,004–0,21)
Eu	<b>0,02</b> ±0,01 (0,005–0,04)	0,006±0,005 (0,001–0,02)	0,006±0,008 (0,0003–0,05)
Gd	0,02±0,03 (0,004–0,11)	0,02±0,02 (0,005–0,11)	0,02±0,03 (0,004–0,22)
Tb	0,003±0,004 (0,0008–0,01)	0,003±0,003 (0,0005–0,02)	0,003±0,004 (0,0005–0,03)
Dy	0,02±0,02 (0,003–0,07)	0,01±0,02 (0,003–0,08)	0,01±0,02 (0,003–0,17)
Ho	0,003±0,004 (0,0005–0,01)	0,002±0,004 (0,0003–0,02)	0,003±0,004 (0,0004–0,03)
Er	0,007±0,01 (0,001–0,03)	0,007±0,01 (0,0008–0,05)	0,007±0,01 (0,0005–0,08)
Tm	0,001±0,001 (0,0003–0,004)	0,0009±0,001 (0,0002–0,007)	0,0009±0,001 (0,0001–0,01)
Yb	0,005±0,007 (0,0008–0,02)	0,005±0,008 (0,0005–0,04)	0,005±0,009 (0,0008–0,07)

окончание таблицы 5.6

Элемент	Среднее геометрическое ± стандартное отклонение (минимум-максимум)		
	I группа	III группа	IV группа
Lu	0,0008±0,001 (0,0002–0,004)	0,0009±0,001 (0,0001–0,007)	0,001±0,001 (0,0002–0,01)
Th	0,009±0,02 (0,004–0,07)	<b>0,019</b> ±0,03 (0,001–0,14)	0,0017±0,04 (0,0001–0,23)
U	0,006±0,007 (0,0009–0,02)	0,006±0,009 (0,0006–0,04)	<b>0,008</b> ±0,02 (0,002–0,10)
РЗЭ	<b>0,80</b> (0,17–3,9)	0,53 (0,15–2,8)	0,56 (0,10–5,4)
La/Ce	0,6	0,6	0,6
La/Yb	40	27	25
La+Ce/Sm+Eu	11	14	12
La+Ce/Yb+Lu	90	60	53
Th/U	1,5	2,9	2,1

Примечание: жирным шрифтом выделены максимальные содержания элементов на рассматриваемых территориях

Лабазник вязолистный (*Filipendula ulmaria (L) Maxim*) на всех рассматриваемых территориях характеризуется схожим распределением (рисунок 5.10). На всех территориях фиксируется положительная европиевая аномалия, с максимумом на территории I группы ( $\delta\text{Eu}=2,9$ ) и уменьшается к III ( $\delta\text{Eu}=1,4$ ) и IV ( $\delta\text{Eu}=1,3$ ) группам районов. В процентном соотношении количество выявленных аномальных содержаний на рассматриваемых территориях уменьшается от IV группы к III и I (рисунок 5.10). Вклад в общее количество вносят все изученные элементы.

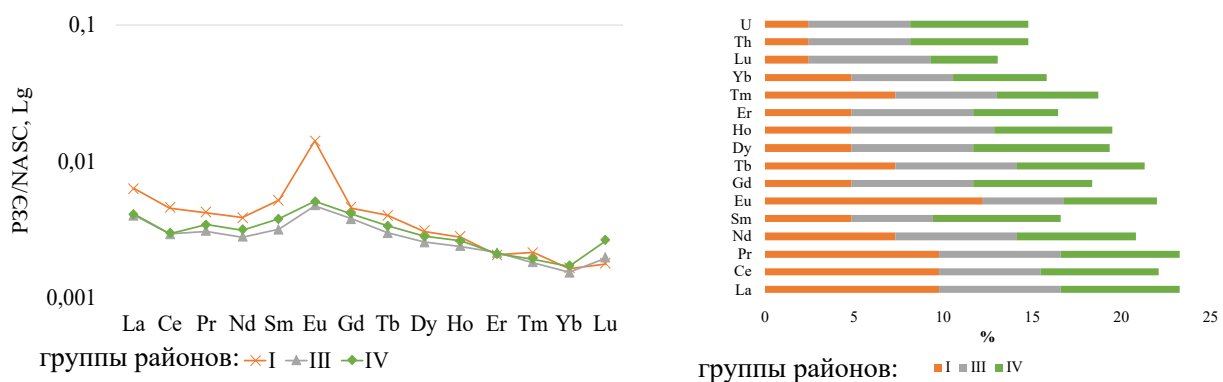


Рисунок 5.10 Кривые распределения РЗЭ, нормированные на NASC и вклад элементов в выявленные аномалии в лабазнике вязолистном (*Filipendula ulmaria (L) Maxim*)

Выявленные аномалии РЗЭ, Th и U наблюдаются и при рассмотрении соотношений (рисунок 5.11). На территории I группы районов максимальные содержания легких и средних РЗЭ в лабазнике вязолистном (*Filipendula ulmaria (L) Maxim*) фиксируются в н.п. Александровское, вахтовом поселке Пионерный и вдоль реки Васюган. На территории III группы повышенные содержания Th и U отмечаются в н.п. Копылово, Зональная Станция, Постниково, Новомихайловка. На территории IV группы районов по Th/U отношению можно выделить населенные пункты с повышенным содержанием Th – Кайчак, Гурьевск, Ортон; с повышенным содержанием U – Ленинск-Кузнецкий, Новокузнецк, Бериккуль, Мариинск; и повышенным содержанием Th и U – Каракан, Прокопьевск, Промышленный, Кинжир, Тамбар. В данных населенных пунктах также фиксируются повышенные содержания легких и средних РЗЭ.

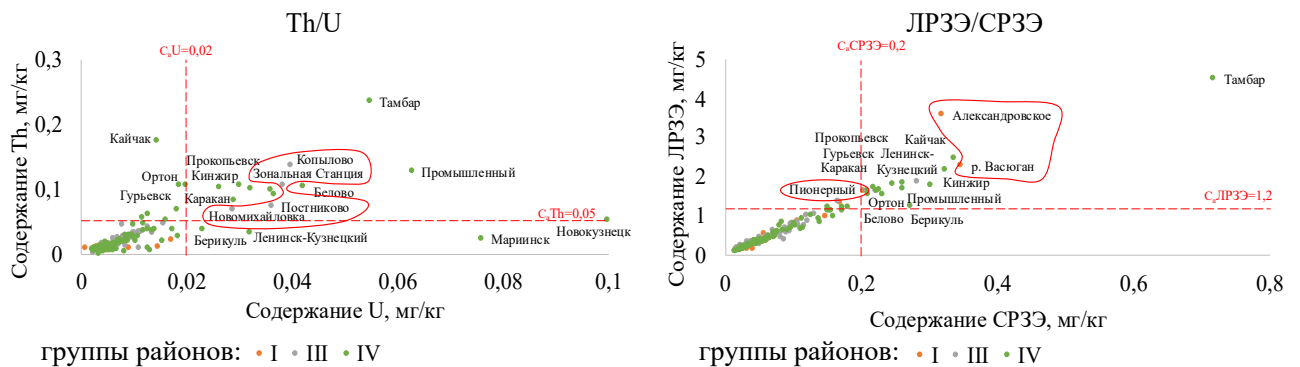


Рисунок 5.11 Распределение населенных пунктов по отношениям РЗЭ, Th и U в лабазнике вязолистном (*Filipendula ulmaria (L) Maxim*)

Нормирование содержаний редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов в лабазнике вязолистном (*Filipendula ulmaria (L) Maxim*) как к «эталонному растению» по В. Markert (1992), так и к среднему геометрическому по всей выборке позволило выявить специфично накапливающиеся элементы на каждой территории. На территории I группы аккумулируются Eu, Ce, Sm, Th; на территории III группы – Th; IV группы – U, Th, Ho, Tb, Gd (таблица 5.7). Это согласуется с полученными ранее результатами по концентрированию РЗЭ, Th и U в компонентах природной среды (таблица 5.5). Стоит отметить, что на концентрирование элементов в лабазнике вязолистном (*Filipendula ulmaria (L) Maxim*) оказывают влияние как природные, так и техногенные факторы.

Таблица 5.7 Геохимические ряды РЗЭ, Th и U в лабазнике вязолистном (*Filipendula ulmaria* (L) Maxim) групп районов

Группы районов	Кк (относительного среднего по выборке)	Кк (относительно В. Markert, 1992)
I	<b>Eu2,5; La1,4; Ce1,4; Sm1,3; Pr1,1; Nd1,1; Tb1,1; Gd1; Tm1; Dy1; Ho1; Yb0,9; Er0,9; U0,7; Lu0,7; Th0,5</b>	<b>Eu2,2; Th1,8; La1;</b> Sm0,7; Ce0,7; Pr0,7; Nd0,6; U0,6; Gd0,6; Dy0,5; Tb0,4; Ho0,4; Er0,3; Lu0,3; Tm0,3; Yb0,3
III	<b>Th1,1;</b> Er0,9; La0,9; Ce0,9; Tm0,9; Ho0,9; Gd0,8; Dy0,8; Pr0,8; Yb0,8; Nd0,8; Tb0,8; Eu0,8; U0,8; Sm0,8; Lu0,8	<b>Th3,7;</b> Eu0,7; U0,6; La0,6; Gd0,5; Pr0,5; Nd0,5; Sm0,4; Dy0,4; Ce0,4; Er0,4; Tb0,3; Lu0,3; Ho0,3; Yb0,2; Tm0,2
IV	<b>Lu1,1; U1,1; Sm1; Nd1; Gd1; Pr1; Yb1; Dy1; Tb1; Ho1; Th1; Tm1; La1; Eu1; Ce1; Er1</b>	<b>Th3,3; U1;</b> Eu0,8; La0,7; Pr0,5; Sm0,5; Gd0,5; Nd0,5; Dy0,5; Ce0,4; Lu0,4; Tb0,4; Er0,4; Ho0,3; Yb0,3; Tm0,2

Примечание: жирным шрифтом выделены элементы с  $K_k \geq 1$ ; красным – элементы, повторяющиеся в 4-х компонентах природной среды (таблица 5.5); зеленым – элементы, повторяющиеся в 3-х компонентах природной среды (таблица 5.5)

Таким образом, геоэкологический подход к делению территории Томской и Кемеровской областей с учетом аномальных содержаний редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов в компонентах природной среды в разных природно-техногенных условиях локальных районов позволили выявить специфично накапливающиеся элементы.



## 6 ПРОЯВЛЕННОСТЬ СПЕЦИФИКИ ТЕХНОГЕНЕЗА В СОДЕРЖАНИИ И СООТНОШЕНИЯХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ (Th, U) ЭЛЕМЕНТОВ В ЖИВОМ ВЕЩЕСТВЕ

Высокая неоднородность в концентрировании живым веществом редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов указывает на чувствительность данных объектов к изменению эколого-геохимических условий природной среды. Поэтому для выявления специфики техногеоза стоит обратить внимание именно на живое вещество и его особенность избирательного концентрирования химических элементов. В работе были выбраны два объекта: надземная часть лабазника вязолистного (*Filipendula ulmaria (L) Maxim*) и волосы человека. Для установления влияния природно-техногенных условий на элементный состав живого вещества населенные пункты были условно разделены на следующие районы:

**Нефтегазодобывающий район:** включал территорию вдоль автодороги Стрежевой – Медведево – Оленье – Пионерный – Игол (н.п. Александровское; вахтовые поселки Игол, Пионерный; территорию вдоль рек Сукача, Васюган).

**Угледобывающий район:** включал населенные пункты Кемеровской области, относящиеся к Кузнецкому угольному бассейну, а также населенный пункт – Семеновка (Томская область), ввиду наличия естественного Яйского бурогоугольного проявления.

**Горнодобывающие районы:** рассмотрены два населенных пункта: Урск и Комсомольск. Урск, расположен вблизи хвостохранилища крупного горно-обогатительного завода. Урское хвостохранилище одержит отходы цианирования первичных полиметаллических Cu-Zn-серноколчеданных руд зоны окисления Урского месторождения. Комсомольск расположен вблизи хвостохранилища золото-извлекательного завода. На заводе цианированием перерабатываются золото-арсенопирит-кварцевые руды.

**Район с предприятиями ядерно-топливного цикла:** включал населенные пункты Томского района. Данная территория характеризуется сложной эколого-геохимической спецификой, обусловленной влиянием как природных, так и техногенных обстановок. На территории располагается Северный промышленный узел, который представляет концентрацию предприятий различного направления. Кроме того, на территории района распространены месторождения циркон-ильменитовых песков.

### 6.1 Элементный состав лабазника вязолистного (*Filipendula ulmaria* (L) Maxim) на территории с разной степенью природно-техногенной трансформации

Анализ средних содержаний (таблица 6.1) редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов в лабазнике вязолистном (*Filipendula ulmaria* (L) Maxim) на территории рассматриваемых районов показал, что растения, произрастающие на территории нефтегазодобывающих и угледобывающих районов, характеризуются более высокими содержаниями РЗЭ, Th и U. На территории нефтегазодобывающих районов отмечаются значимо высокие ( $p < 0,050$ ) концентрации La, Ce, Eu. Территории горнодобывающих районов, в частности район Урского хвостохранилища, характеризуется наименьшим концентрированием всех изученных элементов относительно других территорий.

Для устранения характерного для РЗЭ распределения и определения отдельных аномалий, нами использовалась нормализация к североамериканскому сланцу (NASC) (Gromet et al., 1984). Анализ кривых распределения, нормированных на NASC, позволил увидеть схожие тенденции распределения на всех рассматриваемых территориях. Сильная дифференциация отмечена для Eu. Так, территория Урского хвостохранилища характеризуется наличием отрицательной Eu аномалии ( $\delta Eu = 0,6$ ), для остальных территорий европейские аномалии положительные и варьируют от 1,2 (район с предприятиями ядерно-топливного цикла на) до 2,7 (нефтегазодобывающий район) (рисунок 6.1). Аномалии Ce ( $\delta Ce$ ) для большинства территорий отрицательные, значения варьируют от 0,6 (горнодобывающий район (Комсомольск)) до 0,9 (угледобывающий район).

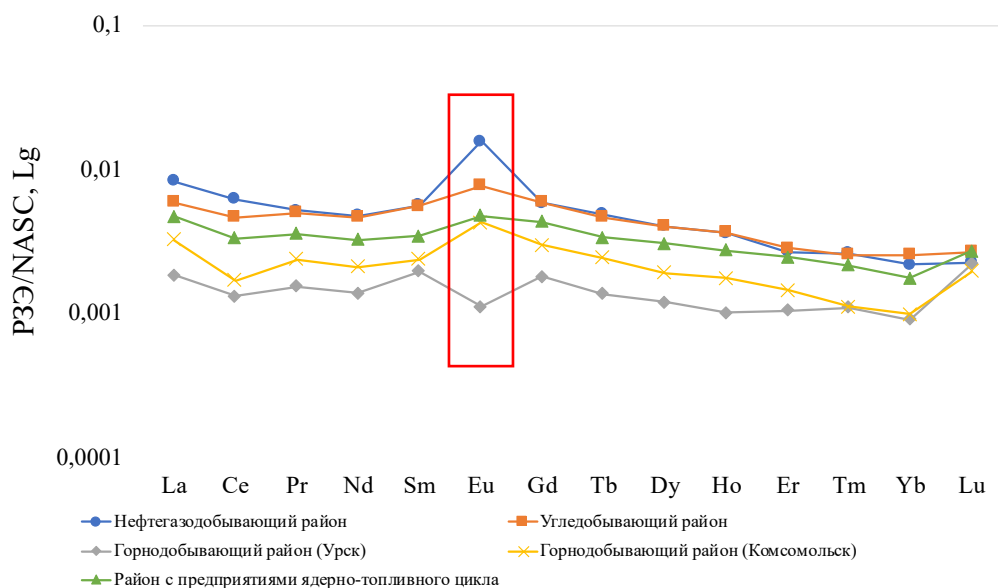


Рисунок 6.1 Кривые распределения РЗЭ, нормированные на NASC в лабазнике вязолистном (*Filipendula ulmaria* (L) Maxim)

Таблица 6.1 Содержание редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов в надземной части лабазника вязолистного (*Filipendula ulmaria* (L) Maxim) по данным ИСП-МС, мг/кг сухого вещества

Элемент	Среднее геометрическое $\pm$ стандартное отклонение (минимум-максимум)				
	Нефтегазодобывающий район	Угледобывающий район	Горнодобывающий район (Урск)	Горнодобывающий район (Комсомольск)	Район с предприятиями ядерно-топливного цикла
La	<b>0,27</b> $\pm$ 0,33 (0,06–1,14)	<b>0,19</b> $\pm$ 0,12 (0,03–0,47)	0,06 $\pm$ 0,03 (0,03–0,1)	0,10 $\pm$ 0,14 (0,03–0,63)	0,15 $\pm$ 0,15 (0,05–0,55)
Ce	<b>0,46</b> $\pm$ 0,54 (0,11–1,82)	<b>0,34</b> $\pm$ 0,23 (0,08–0,87)	0,10 $\pm$ 0,04 (0,06–0,16)	0,12 $\pm$ 0,16 (0,04–0,7)	0,24 $\pm$ 0,33 (0,07–1,2)
Pr	<b>0,04</b> $\pm$ 0,04 (0,01–0,13)	<b>0,04</b> $\pm$ 0,03 (0,01–0,1)	0,01 $\pm$ 0,005 (0,007–0,02)	0,02 $\pm$ 0,02 (0,006–0,1)	0,03 $\pm$ 0,03 (0,009–0,12)
Nd	<b>0,16</b> $\pm$ 0,18 (0,04–0,49)	<b>0,15</b> $\pm$ 0,11 (0,04–0,41)	0,05 $\pm$ 0,02 (0,03–0,07)	0,07 $\pm$ 0,09 (0,02–0,4)	0,11 $\pm$ 0,14 (0,03–0,49)
Sm	<b>0,03</b> $\pm$ 0,04 (0,007–0,13)	<b>0,03</b> $\pm$ 0,02 (0,01–0,09)	0,01 $\pm$ 0,005 (0,007–0,02)	0,01 $\pm$ 0,02 (0,004–0,08)	0,02 $\pm$ 0,03 (0,003–0,11)
Eu	<b>0,02</b> $\pm$ 0,01 (0,005–0,04)	0,01 $\pm$ 0,007 (0,001–0,03)	0,001 $\pm$ 0,001 (0,0003–0,003)	0,005 $\pm$ 0,005 (0,001–0,02)	0,006 $\pm$ 0,006 (0,002–0,02)
Gd	<b>0,03</b> $\pm$ 0,04 (0,007–0,11)	<b>0,03</b> $\pm$ 0,02 (0,006–0,1)	0,009 $\pm$ 0,004 (0,005–0,01)	0,02 $\pm$ 0,02 (0,005–0,09)	0,02 $\pm$ 0,03 (0,005–0,11)
Tb	<b>0,004</b> $\pm$ 0,004 (0,001–0,01)	<b>0,004</b> $\pm$ 0,003 (0,0007–0,01)	0,001 $\pm$ 0,0003 (0,001–0,002)	0,002 $\pm$ 0,002 (0,0005–0,01)	0,003 $\pm$ 0,004 (0,0005–0,01)
Dy	<b>0,02</b> $\pm$ 0,02 (0,005–0,07)	<b>0,02</b> $\pm$ 0,02 (0,005–0,06)	0,006 $\pm$ 0,003 (0,003–0,01)	0,01 $\pm$ 0,01 (0,004–0,06)	0,02 $\pm$ 0,02 (0,004–0,08)
Ho	<b>0,004</b> $\pm$ 0,004 (0,001–0,01)	<b>0,004</b> $\pm$ 0,003 (0,001–0,01)	0,001 $\pm$ 0,0004 (0,0004–0,002)	0,002 $\pm$ 0,002 (0,001–0,01)	0,003 $\pm$ 0,005 (0,0005–0,02)

окончание таблицы 6.1

Элемент	Среднее геометрическое ± стандартное отклонение (минимум-максимум)				
	Нефтегазодобывающий район	Угледобывающий район	Горнодобывающий район (Урск)	Горнодобывающий район (Комсомольск)	Район с предприятиями ядерно-топливного цикла
Er	<b>0,01</b> ±0,01 (0,002–0,03)	<b>0,01</b> ±0,007 (0,003–0,03)	0,004±0,001 (0,002–0,005)	0,005±0,005 (0,001–0,02)	0,008±0,01 (0,0008–0,04)
Tm	<b>0,001</b> ±0,001 (0,0003–0,004)	<b>0,001</b> ±0,001 (0,0003–0,004)	0,0005±0,0002 (0,0004–0,001)	0,0006±0,001 (0,0001–0,002)	0,001±0,002 (0,0002–0,007)
Yb	<b>0,007</b> ±0,007 (0,001–0,02)	<b>0,008</b> ±0,006 (0,002–0,02)	0,003±0,001 (0,002–0,005)	0,003±0,003 (0,001–0,01)	0,005±0,01 (0,0006–0,04)
Lu	0,001±0,001 (0,0002–0,004)	0,001±0,001 (0,0002–0,004)	0,001±0,0002 (0,001–0,001)	0,0009±0,0006 (0,0003–0,002)	0,001±0,002 (0,0005–0,007)
Th	0,007±0,005 (0,004–0,02)	<b>0,03</b> ±0,03 (0,0001–0,13)	0,01±0,003 (0,007–0,02)	0,007±0,003 (0,005–0,01)	<b>0,02</b> ±0,04 (0,008–0,14)
U	0,007±0,007 (0,002–0,02)	<b>0,01</b> ±0,04 (0,003–0,24)	0,004±0,001 (0,003–0,007)	0,003±0,001 (0,002–0,006)	<b>0,009</b> ±0,01 (0,003–0,04)
РЗЭ	<b>1,1</b> (0,25–4,0)	<b>0,84</b> (0,19–2,2)	0,26 (0,15–0,42)	0,37 (0,11–2,1)	0,62 (0,18–2,8)

Примечание: жирным шрифтом выделены максимальные содержания элементов на рассматриваемых территориях

Анализ нормированных на NASC содержаний РЗЭ в почве, лабазнике вязолистном (*Filipendula ulmaria (L) Maxim*) и волосах человека, отобранных на территории нефтегазодобывающих районов, показал схожесть в наличии положительных аномалий европия в живом веществе (лабазник вязолистный (*Filipendula ulmaria (L) Maxim*) –  $\delta Eu=2,7$ ; волосы человека –  $\delta Eu=2,2$ ) (рисунок 6.2).

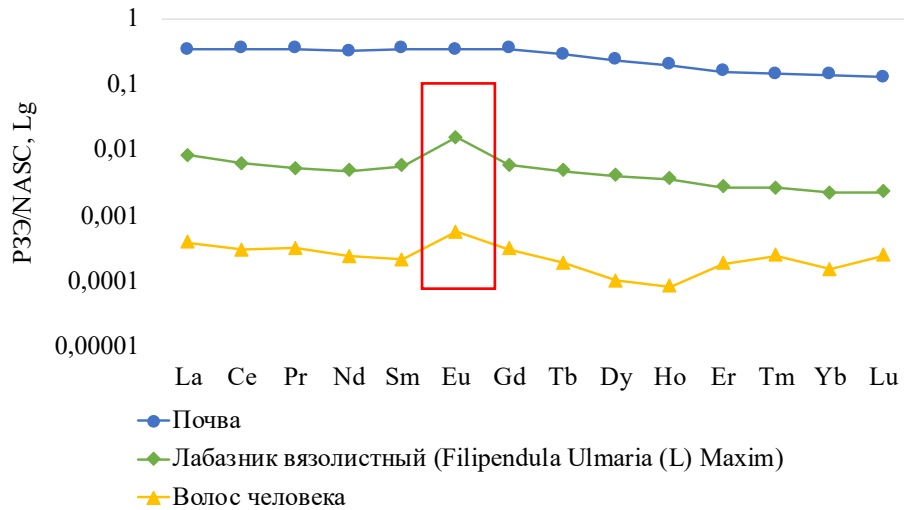


Рисунок 6.2 Кривые распределения РЗЭ, нормированные на NASC в почве, лабазнике вязолистном (*Filipendula ulmaria (L) Maxim*) и волосах человека на территории нефтегазодобывающих районов

По данным исследователей, в нефти и ее производных выявлено более 60 элементов. При этом особую информативность имеют «биогенные» элементы: V, Ni, Fe, Co, Cu, Cr, Zn, As, Pb, Au, I, Br и др. (Гончаров, 1987). Ванадий и никель являются основными и хорошо изученными элементами нефти и в геохимических исследованиях им предается особое значение (Пунанова, 2017). Исследование редкоземельных элементов в нефти проводились такими исследователями как Готтих, Писоцкий, Винокуров и другие. Особое внимание придается лантаноидам, как элементам, связанным с глубинными процессами. По мнению исследователей, источник этих элементов связан с восстановительными системами глубинных зон земной коры; и что независимо от геолого-тектонического строения региона и геохимических особенностей нефти, распределение РЗЭ значительно дифференцировано и характеризуется европиевой аномалией. Пунановой (2017) отмечается важным факт обнаружения в нефтях «абиогенных» или мантийных элементов, к которым относится РЗЭ. Несмотря на слабую изученность этих элементов, факт обнаружения указывает на возможность привноса элементов в нефть из глубинных зон земной коры по трещиноватым каналам в теле фундамента.

Корреляционный анализ показывает, что в почве нефтегазодобывающих районов V и Ni образуют значимую связь (рисунок 6.3). Для редкоземельных элементов выделяется три кластера: Sm-Ce-La-Pr-Nd; Gd-Tb-Eu; Lu-Yb-Er-Ho-Dy-Tm. Для первого кластера (Sm-Ce-La-Pr-Nd) отмечается значимая связь с Sc, также данные элементы в большей степени тяготеют к Th. Третий кластер (Lu-Yb-Er-Ho-Dy-Tm) имеет значимую связь с Zr-Y. Так же в почве нефтегазодобывающих районов отмечается значимая связь Ba-U-As.

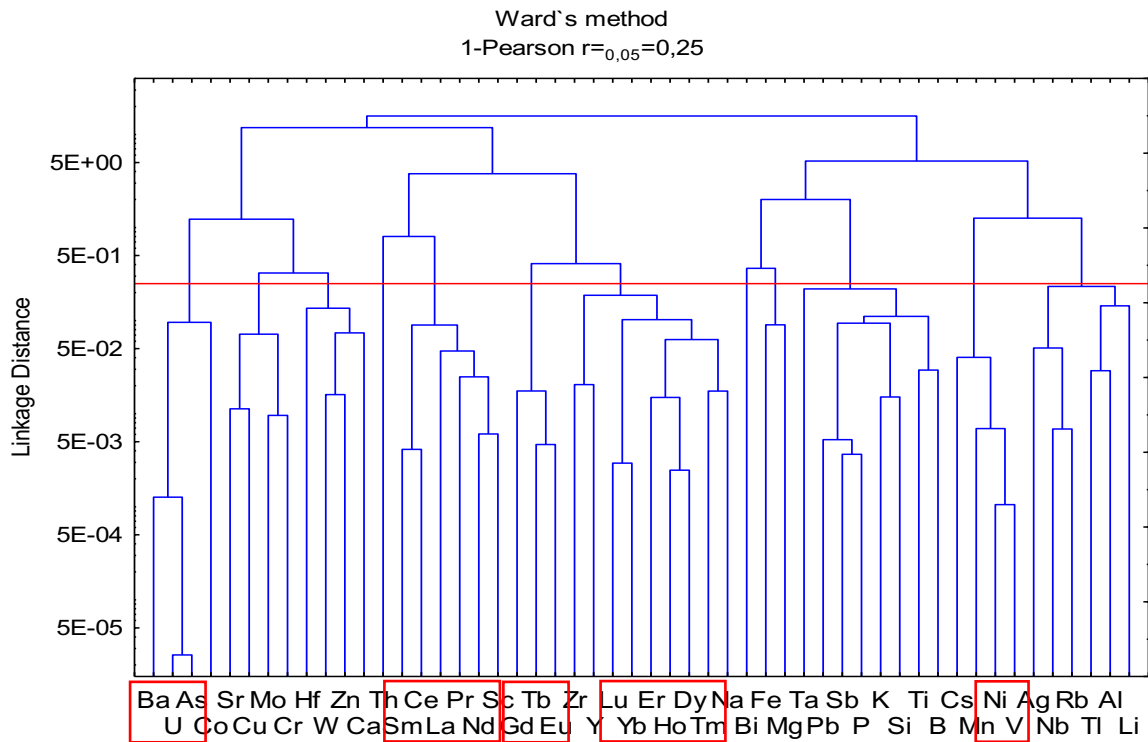


Рисунок 6.3 Дендрограмма корреляционной матрицы ассоциаций элементов в почве на территории нефтегазодобывающих районов ( $N=7$ ;  $1-r_{0,05}=0,25$ )

Рассмотрение корреляционных связей в лабазнике вязолистном (*Filipendula ulmaria* (L) Maxim) на территории нефтегазодобывающих районов показывает, что V и Ni образуют значимые связи с РЗЭ, Th и U (рисунок 6.4). Так выявлены ассоциации Th-Ni и U-V, с последней образуется значимая связь с подгруппой средних и тяжелых редкоземельных элементов, также выделяется ассоциация La-Eu-Ba.

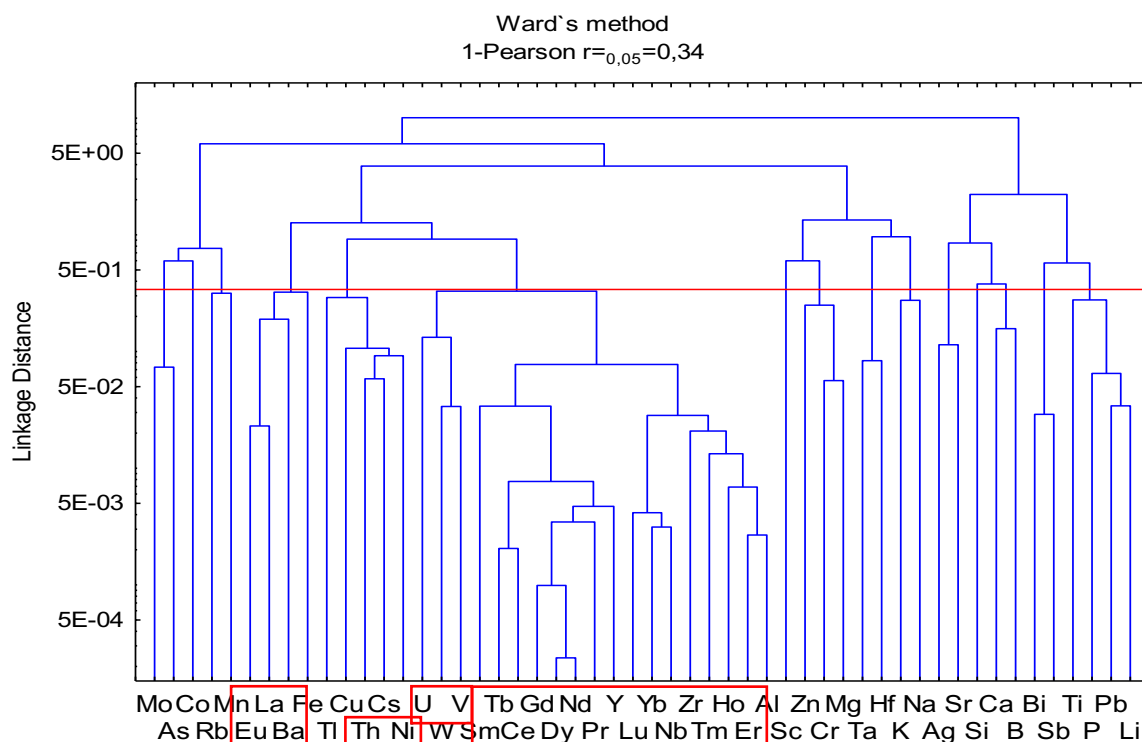


Рисунок 6.4 Дендрограмма корреляционной матрицы ассоциаций элементов в лабазнике вязолистном (*Filipendula ulmaria (L) Maxim*) на территории нефтегазодобывающих районов (N=9;  $1-r_{0,05}=0,34$ )

В эколого-геохимических исследованиях для выявления специфики техногенного воздействия применяют нормирование на литературные или условно фоновые показатели. Нами для этих целей использовались данные по среднему содержанию элементов в «эталонном растении» по В. Markert (1992) и среднее геометрическое значение, рассчитанное по всей выборке. При нормировании содержаний редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов как к среднему по В. Markert (1992), так и к среднему по всей выборке, на территории нефтегазодобывающих районов в лабазнике вязолистном (*Filipendula ulmaria (L) Maxim*) аккумулируется Eu, Ce, La; на территории угледобывающих районов – Th, U, Eu, La, Pr; в районе с предприятиями ядерно-топливного цикла – Th, U (таблица 6.2).

Таблица 6.2 Геохимические ряды РЗЭ, Th и U в лабазнике вязолистном (*Filipendula ulmaria (L) Maxim*)

Районы	Кк (относительного среднего по выборке)	Кк (относительно В. Markert, 1992)
Нефтегазодобывающий район	<b>Eu2,7; Ce1,9; La1,8; Nd1,4; Pr1,4; Sm1,4; Tb1,4; Dy1,4; Gd1,3; Ho1,3; Tm1,3; Yb1,2; Er1,1; Lu0,9; U0,9; Th0,4</b>	<b>Eu2,4; Th1,4; La1,3; Ce1,0; Pr0,8; Nd0,8; Sm0,8; Gd0,8; Dy0,7; U0,7; Tb0,5; Ho0,5; Er0,5; Lu0,4; Tm0,3; Yb0,3</b>

окончание таблицы 6.2

Районы	Кк (относительного среднего по выборке)	Кк (относительно В. Markert, 1992)
Угледобывающий район	<b>U1,6; Ce1,4; Sm1,4; Yb1,4; Nd1,4; Th1,4; Pr1,4; Eu1,4; Dy1,3; Gd1,3; Ho1,3; La1,3; Tb1,3; Tm1,2; Er1,2; Lu1,1</b>	<b>Th5,1; U1,3; Eu1,2; La1,0; Pr1,0;</b> Nd0,8; Sm0,8; Gd0,8; Ce0,7; Dy0,7; Tb0,5; Ho0,5; Er0,5; Yb0,4; Lu0,4; Tm0,3
Горнодобывающий район (Урск)	<b>Lu1,1;</b> Th0,5; Tm0,5; Yb0,5; Sm0,5; U0,5; Er0,4; Pr0,4; Nd0,4; Gd0,4; La0,4; Dy0,4; Ce0,5; Tb0,4; Ho0,4; Eu0,2	<b>Th2;</b> Lu0,4; U0,4; La0,3; Sm0,3; Ce0,2; Pr0,2; Nd0,2; Eu0,2; Gd0,2; Dy0,2; Er0,2; Tb0,1; Ho0,1; Tm0,1; Yb0,1
Горнодобывающий район (Комсомольск)	<b>Lu1;</b> Eu0,8; La0,7; Gd0,7; Tb0,7; Pr0,7; Dy0,6; Nd0,6; Ho0,6; Er0,6; Sm0,6; Yb0,5; Tm0,5; Ce0,5; U0,4; Th0,4	<b>Th1,5;</b> Eu0,7; La0,5; Pr0,4; Gd0,4; Nd0,3; Sm0,3; Tb0,3; Dy0,3; Lu0,3; U0,3; Ce0,2; Ho0,2; Er0,2; Yb0,2; Tm0,1
Район с предприятиями ядерно-топливного цикла	<b>Th1,3; U1,1; Lu1,1; La1,1; Tm1; Dy1; Er1; Ce1; Gd1; Pr1; Ho1; Nd1; Yb1; Tb0,9; Sm0,9; Eu0,8</b>	<b>Th4,7; U1;</b> La0,8; Eu0,7; Pr0,6; Gd0,6; Ce0,5; Nd0,5; Sm0,5; Dy0,5; Tb0,4; Ho0,4; Er0,4; Lu0,4; Tm0,3; Yb0,3

Примечание: жирным шрифтом выделены элементы с  $Kk \geq 1$ , красным – одинаковые элементы повторяющиеся при нормировании к разным показателям

При сопоставлении фактических содержаний редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов со средними содержаниями по всей выборке и по В. Markert (1992) были выделены населенные пункты с повышенными содержаниями элементов (рисунок 6.5). Так на территории нефтегазодобывающих районов в лабазнике вязолистном (*Filipendula ulmaria (L) Maxim*), отобранном вдоль реки Васюган зафиксированы превышения как среднего по В. Markert (1992), так и среднего по выборке для РЗЭ, Th и U. Так же выделяется н.п. Александровское, в котором содержание РЗЭ выше рассматриваемых показателей. Превышение содержаний U отмечаются в вахтовых поселках Пионерный и Игол. На территории района с предприятиями ядерно-топливного цикла превышение содержаний РЗЭ, Th и U зафиксированы на территории н.п. Зональная станция и Копылово. При рассмотрении содержаний Th и U так же стоит отметить н.п. Лоскутово и Воронино, где отмечается более высокие содержания в сравнении с рассматриваемыми показателями. На территории угледобывающих районов были выделены следующие населенные пункты, характеризующиеся повышенными содержаниями РЗЭ, Th и U относительно среднего по В. Markert (1992) так и среднего по выборке: Промышленный, Ленинск-Кузнецкий, Белово, Каракан, Краснобродский, Бачатский, Прокопьевск, Новокузнецк, Междуреченск, Гавриловка, Ортон.



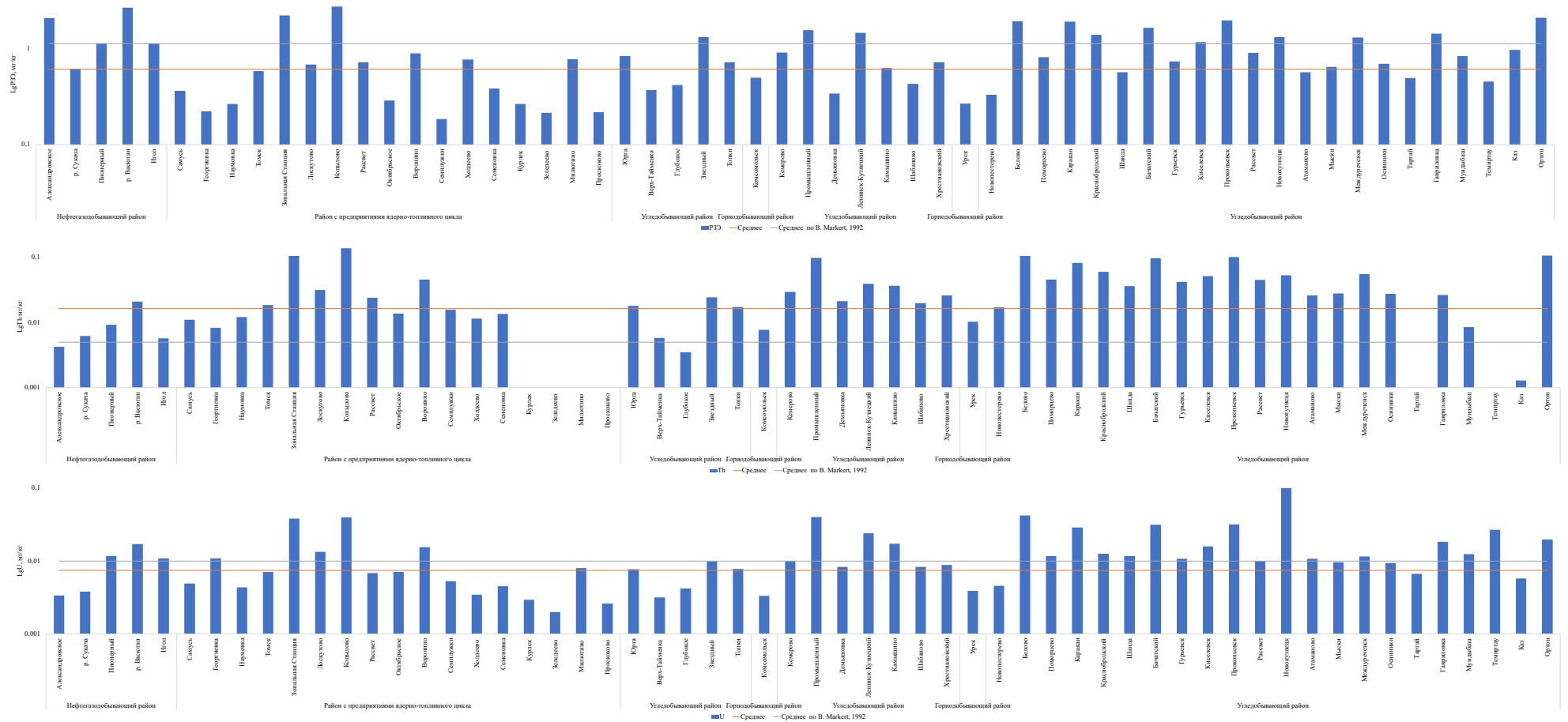


Рисунок 6.5 Оценка содержаний элементов в надземной части лабазника вязолистного (*Filipendula ulmaria (L) Maxim*) в сравнении с литературными данными и средним геометрическим по выборке, мг/кг сухого вещества

Примечание: в населенных пунктах, где нет значений – содержание элемента ниже предела обнаружения

При анализе влияния техногенных объектов большую индикаторную роль играют соотношения элементов (рисунок 6.6). По La/Ce отношению все рассматриваемые районы лежат в пределах от 0,5 до 1, с минимальным значением (0,6) на территории угледобывающего района и максимальным (0,8) на территории Комсомольского хвостохранилища. По Th/U отношению все районы лежат от 1 до 3, минимальное значение отмечается в нефтегазодобывающем районе (1,0). Анализ La+Ce/Sm+Eu отношения показал, что районы характеризуются близкими значениями, с минимальным соотношением (12) на территории Комсомольского хвостохранилища и максимальным (15) на территории района с предприятиями ядерно-топливного цикла. Отношение La+Ce/Yb+Lu показало, что территория Урского хвостохранилища характеризуется низким значением – 40, остальные районы от 50 до 100, с максимальным значением на территории нефтегазодобывающего района (92).

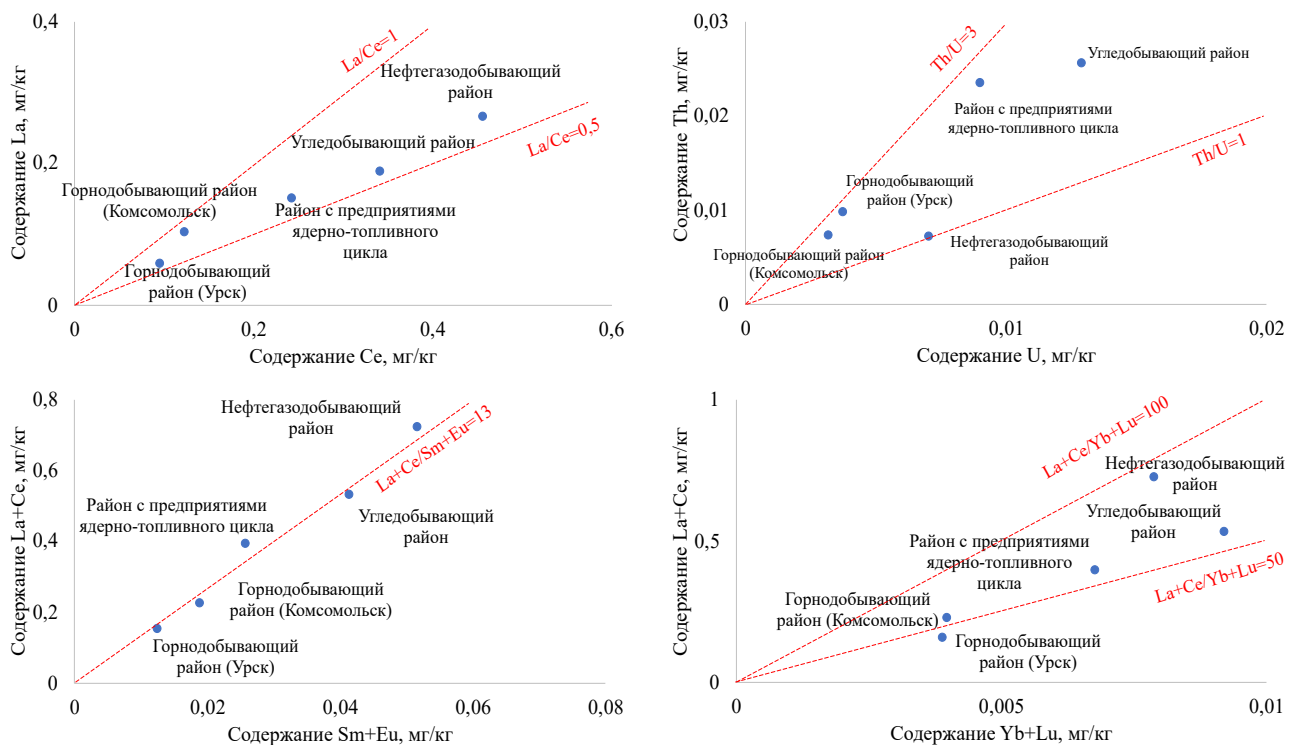


Рисунок 6.6 Распределение районов по отношениям РЗЭ, Th и U в лабазнике вязолистном (*Filipendula ulmaria* (L) Maxim)

## 6.2 Элементный состав волос человека на территории с природно-техногенными аномалиями

Анализ средних содержаний (таблица 6.3) редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов в волосах человека показал, что волосы жителей горнодобывающих районов характеризуются более высокими содержаниями элементов в сравнении с другими районами. Для двух рассматриваемых горнодобывающих районов отмечаются некоторые отличия: на

территории Урского хвостохранилища отмечается незначительное превышение La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Th, а на территории Комсомольского хвостохранилища – Tb, U.

Анализ кривых распределения РЗЭ, нормированных на NASC в волосах человека, показал, что отмечается более неоднородное распределение (рисунок 6.7). Территории горнодобывающих районов характеризуются некоторым увеличением тяжелой подгруппы РЗЭ. Для всех рассматриваемых районов фиксируется наличие положительных аномалий Eu ( $\delta Eu$ ), значения варьируют от 1,4 (угледобывающие районы) до 2,5 (горнодобывающие районы (Урск)). Отрицательная аномалия Ce ( $\delta Ce$ ) отмечается на территории горнодобывающего района (Комсомольск) (0,86), положительные аномалии Ce – в районе с предприятиями ядерно-топливного цикла (1,1) и на территории горнодобывающего района (Урск) (1,1).

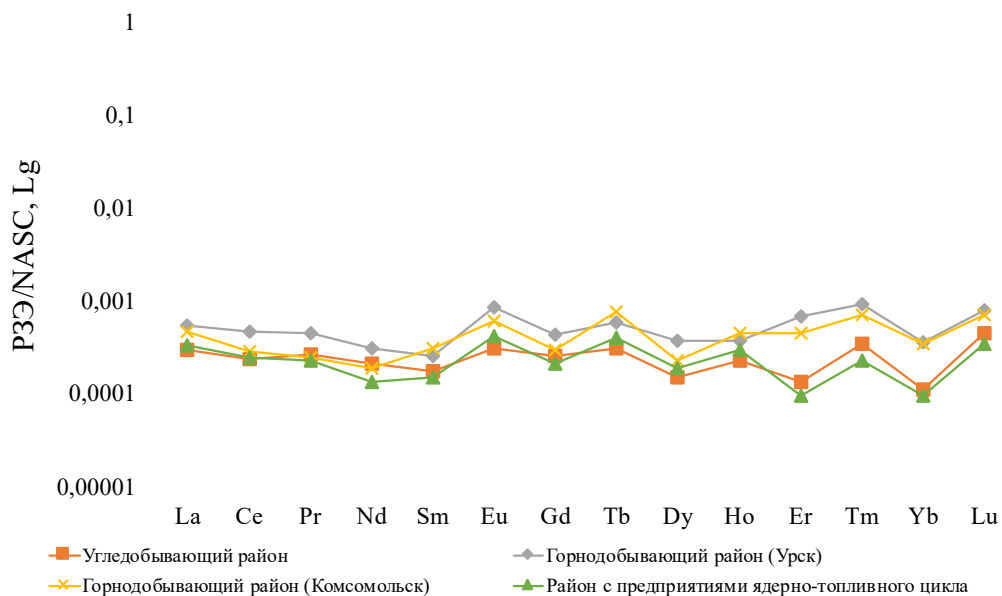


Рисунок 6.7 Кривые распределения РЗЭ, нормированные на NASC в волосах человека

Таблица 6.3 Содержание редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов в волосах человека по данным ИСП-МС, мг/кг

Элемент	Среднее геометрическое $\pm$ стандартное отклонение (минимум-максимум)			
	Угледобывающий район	Горнодобывающий район (Урск)	Горнодобывающий район (Комсомольск)	Район с предприятиями ядерно-топливного цикла
La	0,010 $\pm$ 0,02 (0,0002–0,07)	<b>0,018</b> $\pm$ 0,009 (0,01–0,03)	<b>0,016</b> $\pm$ 0,01 (0,006–0,04)	0,011 $\pm$ 0,02 (0,002–0,10)
Ce	0,02 $\pm$ 0,02 (0,002–0,07)	<b>0,04</b> $\pm$ 0,03 (0,02–0,13)	0,02 $\pm$ 0,02 (0,003–0,07)	0,02 $\pm$ 0,04 (0,004–0,15)
Pr	0,002 $\pm$ 0,01 (0,0001–0,05)	<b>0,004</b> $\pm$ 0,004 (0,001–0,01)	0,002 $\pm$ 0,002 (0,0003–0,007)	0,002 $\pm$ 0,01 (0,0006–0,07)
Nd	0,007 $\pm$ 0,03 (0,0008–0,13)	<b>0,01</b> $\pm$ 0,01 (0,003–0,03)	0,006 $\pm$ 0,003 (0,002–0,01)	0,005 $\pm$ 0,005 (0,0009–0,02)
Sm	0,001 $\pm$ 0,0007 (0,0002–0,003)	<b>0,002</b> $\pm$ 0,001 (0,0008–0,004)	<b>0,002</b> $\pm$ 0,001 (0,0006–0,005)	0,0009 $\pm$ 0,001 (0,0001–0,004)
Eu	0,0004 $\pm$ 0,0005 (0,0002–0,002)	<b>0,001</b> $\pm$ 0,0006 (0,0004–0,002)	0,0008 $\pm$ 0,0009 (0,0001–0,003)	0,0005 $\pm$ 0,0006 (0,0002–0,002)
Gd	0,001 $\pm$ 0,002 (0,0003–0,008)	<b>0,002</b> $\pm$ 0,002 (0,0006–0,006)	<b>0,002</b> $\pm$ 0,001 (0,0005–0,005)	0,001 $\pm$ 0,001 (0,0002–0,004)
Tb	0,0003 $\pm$ 0,0004 (0,00008–0,001)	0,0005 $\pm$ 0,0005 (0,0002–0,002)	<b>0,0007</b> $\pm$ 0,0003 (0,0004–0,001)	0,0004 $\pm$ 0,0004 (0,0001–0,001)
Dy	0,0008 $\pm$ 0,001 (0,0002–0,004)	<b>0,002</b> $\pm$ 0,003 (0,0005–0,009)	0,001 $\pm$ 0,0009 (0,0002–0,003)	0,001 $\pm$ 0,0007 (0,0004–0,003)
Ho	0,0002 $\pm$ 0,0002 (0,00005–0,0008)	<b>0,0004</b> $\pm$ 0,0005 (0,0001–0,002)	<b>0,0005</b> $\pm$ 0,0003 (0,00009–0,0009)	0,0003 $\pm$ 0,0001 (0,0001–0,0006)
Er	0,0005 $\pm$ 0,0009 (0,0001–0,003)	<b>0,002</b> $\pm$ 0,003 (0,001–0,01)	<b>0,002</b> $\pm$ 0,001 (0,0002–0,005)	0,0003 $\pm$ 0,0005 (0,0001–0,002)
Tm	0,0002 $\pm$ 0,0001 (0,0001–0,0004)	<b>0,0005</b> $\pm$ 0,0002 (0,0002–0,0008)	<b>0,0004</b> $\pm$ 0,0005 (0,00009–0,002)	0,0001 $\pm$ 0,00008 (0,00005–0,0003)

окончание таблицы 6.3

Элемент	Среднее геометрическое $\pm$ стандартное отклонение (минимум-максимум)			
	Угледобывающий район	Горнодобывающий район (Урск)	Горнодобывающий район (Комсомольск)	Район с предприятиями ядерно-топливного цикла
Yb	0,0004 $\pm$ 0,0004 (0,00008–0,001)	<b>0,001</b> $\pm$ 0,002 (0,0003–0,003)	<b>0,001</b> $\pm$ 0,0007 (0,0005–0,002)	0,0002 $\pm$ 0,0003 (0,0001–0,001)
Lu	0,0002 $\pm$ 0,0001 (0,0001–0,0003)	<b>0,0004</b> $\pm$ 0,0003 (0,0001–0,001)	<b>0,0003</b> $\pm$ 0,0002 (0,00009–0,0007)	0,0002 $\pm$ 0,0001 (0,00006–0,0004)
Th	0,002 $\pm$ 0,002 (0,0003–0,005)	<b>0,004</b> $\pm$ 0,002 (0,001–0,008)	0,002 $\pm$ 0,0009 (0,0007–0,003)	0,001 $\pm$ 0,001 (0,0005–0,005)
U	0,02 $\pm$ 0,04 (0,001–0,17)	0,02 $\pm$ 0,02 (0,007–0,07)	<b>0,03</b> $\pm$ 0,04 (0,007–0,15)	0,004 $\pm$ 0,04 (0,0006–0,22)
PЗЭ	0,04 (0,005–0,35)	<b>0,08</b> (0,04–0,25)	0,06 (0,01–0,15)	0,04 (0,009–0,35)

Примечание: жирным шрифтом выделены максимальные содержания элементов на рассматриваемых территориях

По рассчитанным коэффициентам концентраций (относительно среднего геометрического по всей выборке), установлено, что на территории угледобывающих районов волосы человека аккумулируют U, Nd, Pr, Ce, Gd, Th; на территории Урского хвостохранилища – ЛРЗЭ (La, Ce, Pr, Nd), СРЗЭ (Eu, Gd, Tb, Dy, Ho,), ТРЗЭ (Er, Tm, Yb, Lu), Th, U; на территории Комсомольского хвостохранилища – ЛРЗЭ (La), СРЗЭ (Sm, Eu, Tb, Ho), ТРЗЭ (Er, Tm, Yb, Lu), Th, U (таблица 6.4).

Таблица 6.4 Геохимические ряды РЗЭ, Th и U в волосах человека

Районы	Кк (относительного среднего по выборке)
Угледобывающий район	<b>U2,3; Nd1; Pr1; Ce1; Gd1; Th1;</b> Sm0,8; Tm0,8; Lu0,8; La0,8; Tb0,7; Yb0,7; Dy0,7; Ho0,7; Eu0,6; Er0,6
Горнодобывающий район (Урск)	<b>Er3,2; Yb2,4; U2,2; Tm1,9; Eu1,8; Th1,8; Dy1,8; Pr1,6; Nd1,5;</b> <b>Ce1,5; Gd1,5; Tb1,5; Lu1,4; La1,3; Sm1,2; Ho1,1</b>
Горнодобывающий район (Комсомольск)	<b>U3,2; Yb2,3; Er2,1; Tb1,8; Sm1,4; Tm1,4; Ho1,4; Eu1,3; Lu1,3;</b> <b>Th1,1; La1,1; Dy1,1; Gd1;</b> Nd0,9; Ce0,9; Pr0,9;
Район с предприятиями ядерно-топливного цикла	Tb0,9; Eu0,9; Ho0,9; Dy0,9; Pr0,8; La0,8; Ce0,8; Gd0,8; Th0,7; Sm0,7; Nd0,7; Lu0,6; Yb0,5; U0,5; Tm0,5; Er0,3;

*Примечание: жирным выделены элементы с  $Kk \geq 1$*

При сопоставлении фактических содержаний редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов со средним геометрическим по всей выборке для ряда населенных пунктов отмечаются превышения (рисунок 6.8). Так на территории района с предприятиями ядерно-топливного цикла содержания РЗЭ превышающие среднее по выборке отмечаются в н.п. Самусь, Кузовлево, Зональная Станция. Содержание Th незначительно превышает среднее по выборке на территории н.п. Самусь, Кузовлево, Зональная Станция. Превышение среднего по U отмечается в н.п. Копылово. Населенные пункты Кузовлево и Копылово расположены в зоне влияния комбината по нефтепереработке «Сибур». Первый из них находится в непосредственной близости к основным производствам, а второй является узловой станцией по транспортировке нефтепродуктов. На территории угледобывающих районов выделяются н.п. Семеновка, Прокопьевск с более высокими содержаниями РЗЭ и U в волосах человека относительного среднего по выборке. Так же более высокие концентрации Th и U отмечены в волосах н.п. Кемерово. Повышенные содержания РЗЭ, Th и U отмечены и в волосах человека на территории горнодобывающих районов.

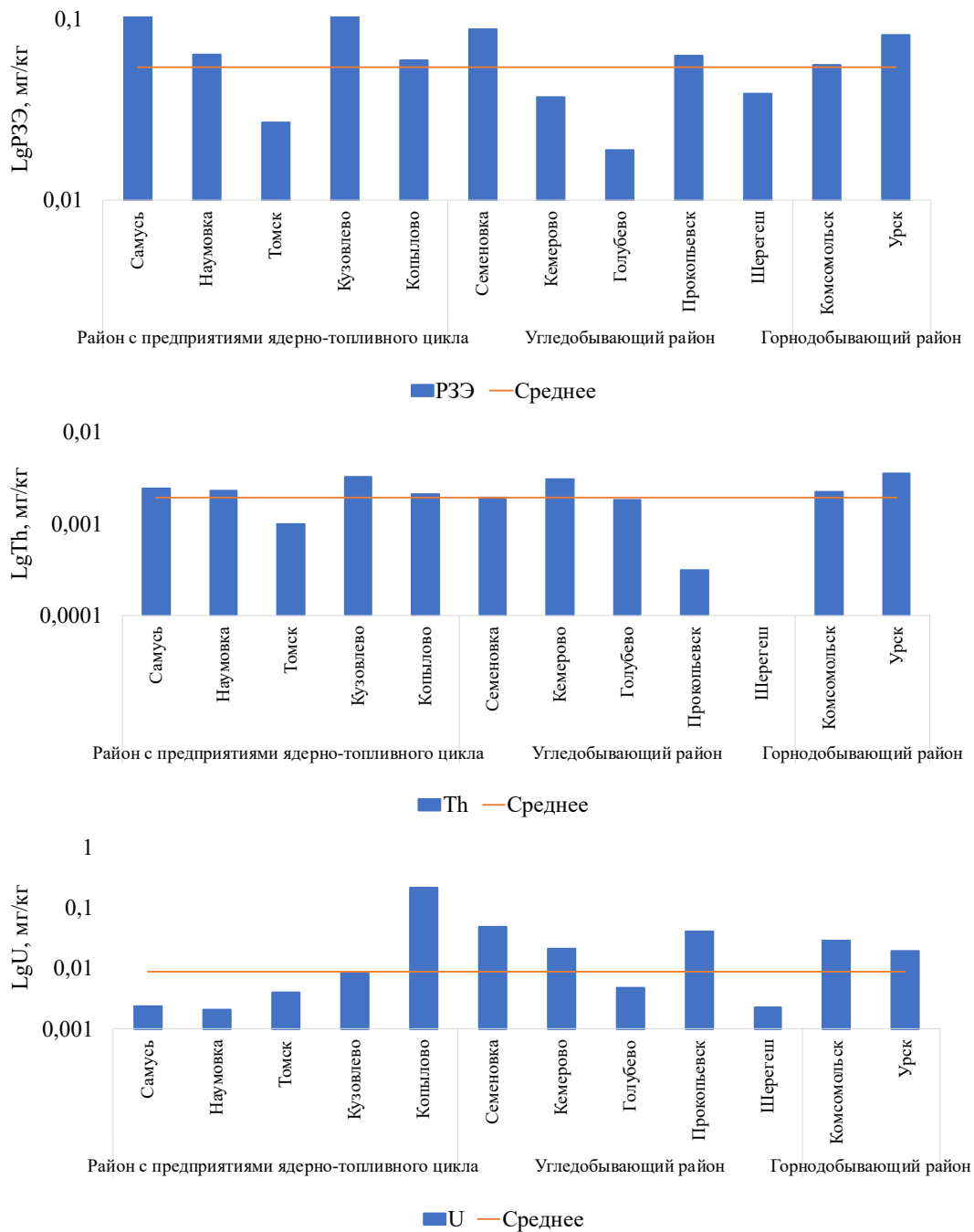


Рисунок 6.8 Оценка содержаний элементов в волосах человека  
(относительно среднего по выборке)

*Примечание: в населенных пунктах, где нет значений – содержание элемента ниже предела обнаружения*

Соотношения редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов в волосах человека представлены на рисунке 6.9. Анализ La/Ce отношения показал, что все территории лежат в диапазоне значений от 0,5 до 0,7. Максимальное значение соотношения (0,7) – на территории Комсомольского хвостохранилища. По Th/U отношению территории делятся на две группы, со значениями меньше 0,1 (территория Комсомольского хвостохранилища и угледобывающий район) и выше 0,1 (территория Урского хвостохранилища и район с предприятиями ядерно-

топливного цикла). Анализ  $La+Ce/Sm+Eu$  отношения показал, что территория Комсомольского хвостохранилища характеризуется наименьшим значением (14), для всех остальных территорий значения соотношения на уровне 20 и выше. По  $La+Ce/Yb+Lu$  отношению территории горнодобывающих территорий лежат в диапазоне значений от 20 до 40. Территории угледобывающего района и района с предприятиями ядерно-топливного цикла характеризуются максимальными значениями отношения (55 и 75 соответственно).

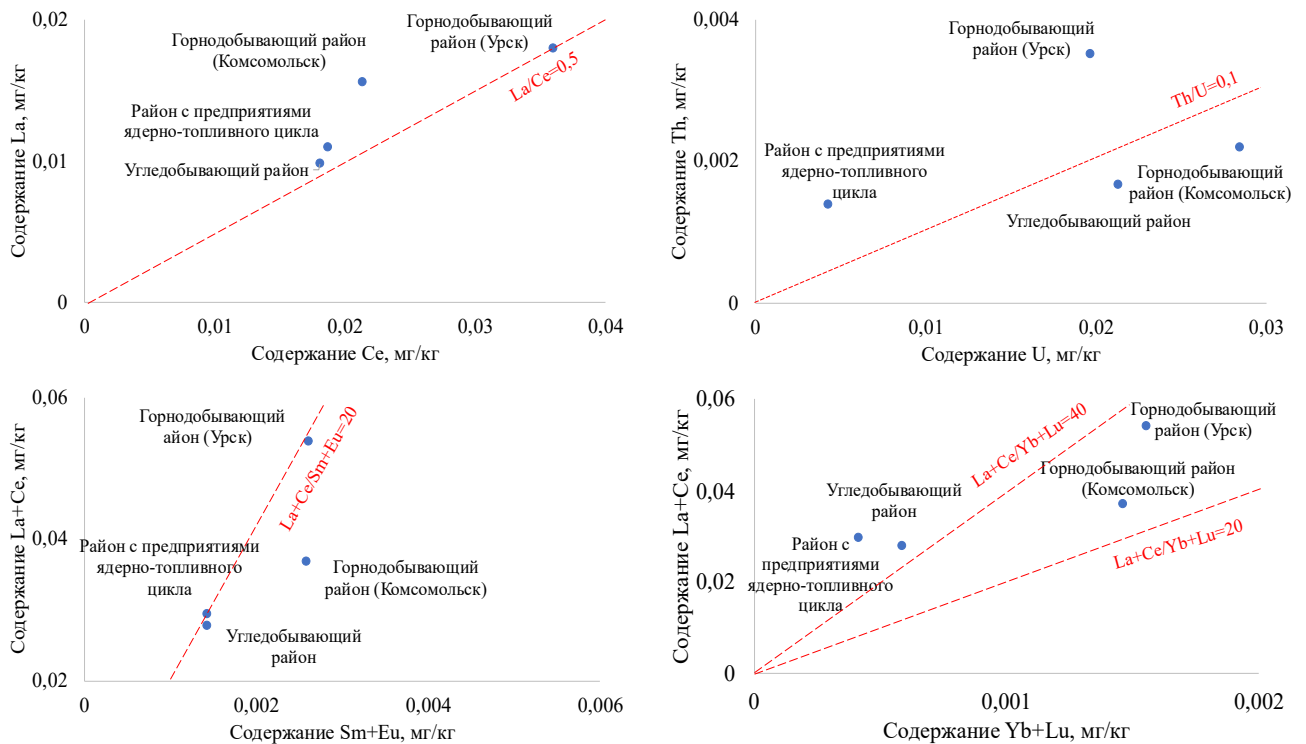


Рисунок 6. 9 Распределение районов по отношениям РЗЭ, Th и U в волосах человека

По данным Рихванова (1997), изотопы редкоземельных элементов образуются в ряду распада тяжелых ядер урана. Многочисленные исследования показывают, что во время активной работы СХК фиксировались повышенные концентрации РЗЭ, Th, U в компонентах природной среды (Языков, Рихванов, 1996; Эколого-геохимические..., 2006). В период с 2000 по 2010 гг. в волосах жителей Томского района, который относится к территории с предприятиями ядерно-топливного цикла, отмечались повышенные содержания тяжелых РЗЭ и Th (рисунок 5.8). Сопоставление данных за 2000–2010 гг. с более новыми показывает снижение концентраций РЗЭ, Th и U (рисунок 6.10).



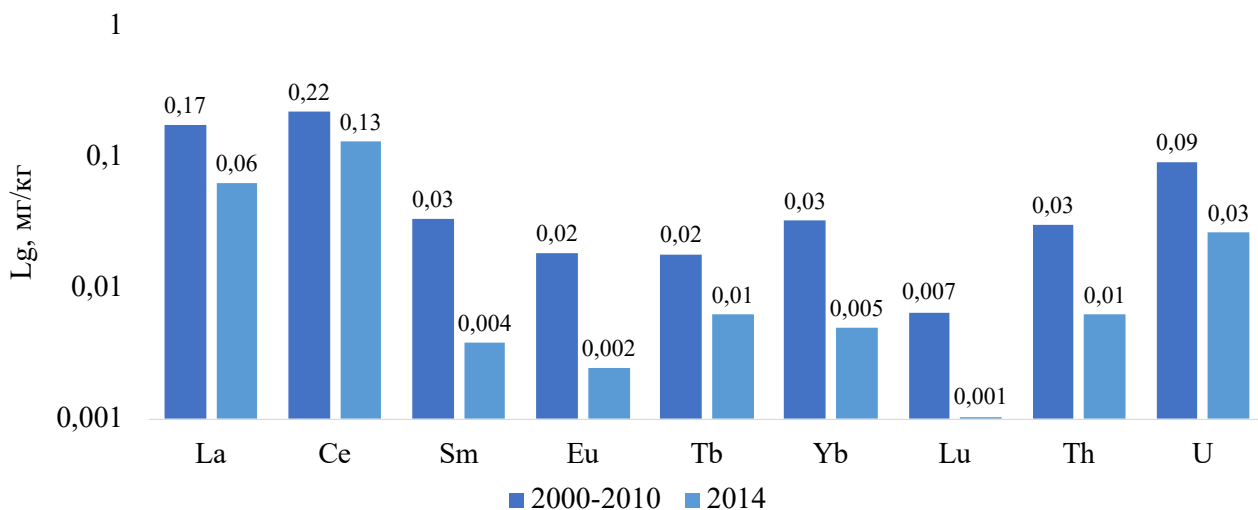
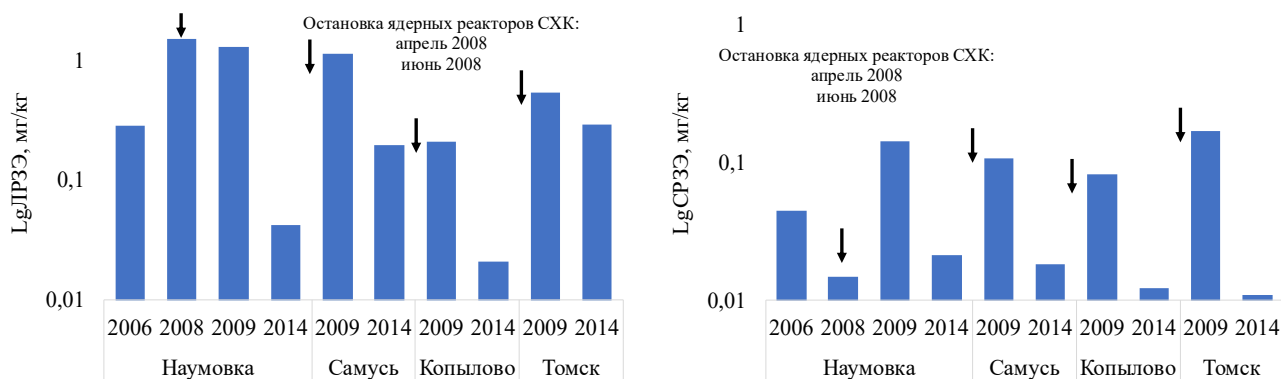


Рисунок 6.10 Сопоставление содержаний РЗЭ, Th и U в волосах жителей Томского района за 2000–2010 гг. и 2014 г.

Анализ волос жителей Томского района показал, что в период с 2000 по 2010 гг. в них происходит аккумуляция 2 радиоактивных (Th, U) и 7 редкоземельных элементов (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu), в то время как в образцах волос за 2014 г. подобная ситуация не наблюдается (таблица 6.5). Наиболее ярко выделяются населенные пункты в зоне Северного промышленного узла (рисунок 6.11). В волосах из данных населенных пунктов отмечается тенденция к снижению концентраций РЗЭ, Th и U с годами. Снижения концентраций элементов могут быть связаны с остановкой реакторов на Сибирском химическом комбинате, являющимся потенциальным источником РЗЭ, Th, U в окружающую среду (Барановская, Рихванов, 2002; Барановская, 2003, Рихванов, 2009) и изменением характера и интенсивности производства.

Таблица 6.5 Геохимические ряды РЗЭ, Th и U в волосах человека

Кк (относительного среднего по выборке)	
2000–2010 гг.	<b>Eu2,2; Th1,9; Yb1,7; Lu1,6; Tb1,5; La1,3; Ce1,3; U1,3; Sm1,2</b>
2014 г.	<b>Ce0,7; La0,5; Tb0,5; Th0,4; U0,4; Eu0,3; Yb0,3; Lu0,3; Sm0,1</b>



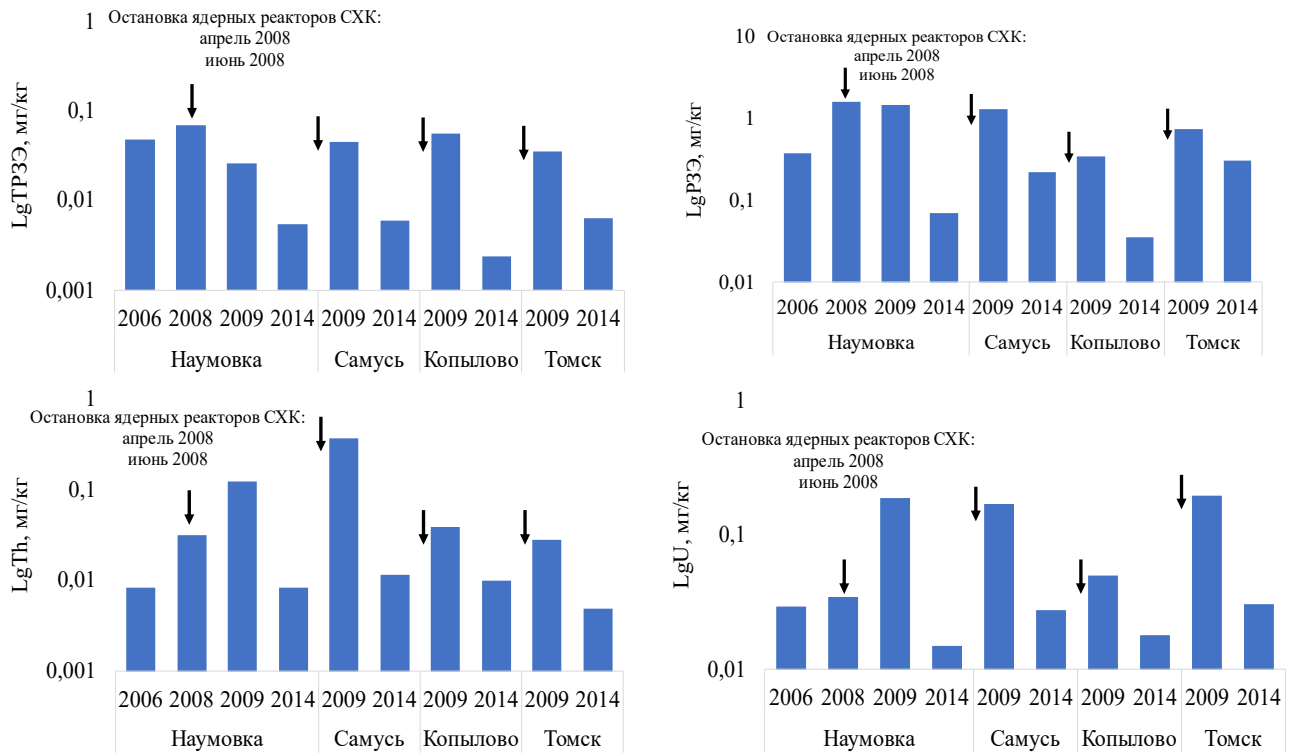


Рисунок 6.11 Изменение содержаний PzE, Th и U в волосах жителей Томского района с годами

Таким образом, накопление редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов в лабазнике вязолистном (*Filipendula ulmaria* (L) Maxim) и волосах человека отражают как природные геохимические аномалии, так и влияние техногенных объектов, что позволяет использовать их содержания и соотношения в качестве индикаторов техногенеза.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Работа позволила обобщить материал, характеризующий накопление и распределение РЗЭ, Th и U. К установленной специфике можно отнести закономерное снижение их концентраций от объектов неживой природы к объектам живой природы. Закономерности касаются как литературных данных, обобщенных по различным источникам, так и региональных показателей, полученных для территорий Томской и Кемеровской областей. Для территории Кемеровской области установлена региональная специфика, выраженная в более высокой концентрации тяжелой подгруппы РЗЭ и U в волосах человека.

Для компонентов природной среды, природных районов Томской и Кемеровской областей, установлен территориальный аспект появления аномально высоких содержаний отдельных редкоземельных и радиоактивных элементов, что может применяться в качестве индикатора геоэкологической обстановки, обусловленной природно-техногенной спецификой.

Выявлено, что процессы техногенной трансформации находят отражение в изменении содержания и соотношения редкоземельных и радиоактивных элементов. На территории нефтегазодобывающих районов – положительная Eu аномалия в лабазнике вязолистном (*Filipendula Ulmaria (L) Maxim*); угледобывающих районов – концентрирование подгруппы легких РЗЭ, Th, U в живом веществе; горнодобывающих районов – варьирование La+Ce/Yb+Lu отношения в волосах человека от 25 до 35, в лабазнике вязолистном (*Filipendula ulmaria (L) Maxim*) – от 40 до 57; районов с предприятиями ядерно-топливного цикла – изменение содержания редкоземельных и радиоактивных (Th, U) элементов в волосах человека во времени.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1. Алексеенко В.А. Геохимия окружающей среды: учеб. пособие для вузов / В.А. Алексеенко, С.А. Бузмаков, М.С. Панин. – Пермь: Перм. гос. нац. иссл. ун-т., 2013. – 359 с.
2. Андреева О.С. Редкоземельные элементы. Радиационно-гигиенические аспекты / О.С. Андреева, В.И. Киселев, В.И. Малинина. – М: Атомиздат, 1975. – 152 с.
3. Арбузов С.И. Редкоземельные элементы и скандий в углях Кузбасса / С.И. Арбузов, В.В. Ершов, А.А. Поцелуев, Л.П. Рихванов, В.М. Советов // Литология и полезные ископаемые. – 1997. – № 3. – С. 315–326.
4. Арбузов С.И. Геохимия редких элементов в углях Центральной Сибири: автореф. дис... доктора геол.-минерал. наук: 25.00.09 / Арбузов Сергей Иванович. – Томск, 2005. – 48с.
5. Арбузов С.И. Формы нахождения редкоземельных элементов в торфах Западной Сибири / С.И. Арбузов, С.Г. Маслов, С.С. Ильенок, Е.В. Перегудина // Известия Томского Политехнического Университета. – 2016. – Т. 327. – № 5. – С. 42–53.
6. Арбузов С.И. Геохимические исследования углей в Сибири / С.И. Арбузов, Л.П. Рихванов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2009. – Т. 314. – № 1. – С. 96–100.
7. Арбузов С.И. Геохимия радиоактивных элементов / С.И. Арбузов, Л.П. Рихванов. – Томск: Изд-во ТПУ, 2011. – 300 с.
8. Архангельский В.В. Уран, торий и редкоземельные элементы как индикаторы антропогенного воздействия на почвы юга Томской области / В.В. Архангельский, Л.П. Рихванов // Горно-геологическое образование в Сибири. 100 лет на службе науки и производства. Гидрогеология и инженерная геология. Геоэкология и мониторинг геологической среды: Материалы Международной научно-практической конференции. – Томск: Изд-во ТПУ, 2001. – С. 124–127.
9. Балашов Ю.А. Геохимия редкоземельных элементов / Ю.А. Балашов. – Москва: Наука, 1976. – 267 с.
10. Барановская Н.В. Элементный состав биологических материалов и его использование для выявления антропогенно-измененных территорий (на примере южной части Томской области): дис... канд. биологических наук: 03.00.16 / Барановская Наталья Владимировна. – Томск, 2003. – 209 с.
11. Барановская Н.В. Об актинидах в живом веществе / Н.В. Барановская // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: материалы III Международной конференции. – Томск: Изд-во ТПУ, 2009. – С. 73–82.

12. Барановская Н.В. Закономерности накопления и распределения химических элементов в организмах и распределения химических элементов в организмах природных и природно-антропогенных экосистем: дис... доктора биологических наук: 03.02.08 / Барановская Наталья Владимировна. – Томск, 2011. – 373 с.
13. Барановская Н.В. Редкоземельные и радиоактивные (Th, U) элементы в компонентах природной среды на территории Томской области / Н.В. Барановская, Е.В. Агеева, Б.Р. Соктоев, Д.В. Наркович, О.А. Денисова, Т.В. Матковская // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331. – № 2. – С. 17–28.
14. Барановская Н.В. Изменение концентрации элементов в составе скорлупы яиц рябинника (*Turdus pilaris*, *Passeriformes*, *Aves*) на территориях с разной эколого-геохимической ситуацией / Н.В. Барановская, Б.Д. Куранов // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: материалы V Международной конференции. – Томск: Изд-во ТПУ, 2016. – С. 89–93.
15. Барановская Н.В. Проявленность предприятий ядерно-топливного цикла при исследовании микроэлементного состава волос человека / Н.В. Барановская, Л.П. Рихванов // Тяжелые металлы, радионуклиды и элементы-биофилы в окружающей среде: материалы 2 Международной научно–практической конференции. – Семипалатинск, 2002. – С. 445–448.
16. Барановская Н.В. О геохимии редкоземельных и радиоактивных элементов в живом веществе / Н.В. Барановская, Л.П. Рихванов, Е.В. Агеева (Коваль) // материалы Всероссийской конференции с международным участием, посвящённой 60-летию Института геохимии СО РАН и 100-летию со дня рождения академика Л. В. Таусона. – Иркутск: Оттиск, 2017. – С. 108–109.
17. Барашков Г.К. Медицинская бионеорганика. Основы, аналитика, клиника / Г.К. Барашков. – М: Издательство БИНОМ, 2011. – 512 с.
18. Беляновская А.И. Элементный состав организма млекопитающих природно-техногенных территорий и их ранжирование с использованием модели USEtox: дис... канд. геол.-минерал. наук: 25.00.36 / Беляновская Александра Игоревна. – Томск, 2019. – 157 с.
19. Биогеохимический мониторинг в районах хвостохранилищ горнодобывающих предприятий с учетом микробиологических факторов трансформации минеральных компонентов / Л.П. Рихванов, Н.А. Абросимова, Н.В. Барановская и др. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2017. – 437 с.
20. Вах Е.А. Редкоземельные элементы в природных и техногенных водах Дальнего Востока России: автореф. дис... канд. геол.-минерал. наук: 25.00.09 / Вах Елена Александровна. – Томск, 2012. – 22 с.
21. Вернадский В.И. Живое вещество / В.И. Вернадский // Живое вещество и биосфера. – М.: Наука, 1994. – С. 19–314.

22. Ветров В.А. Базовые уровни химических элементов в воде озера Байкал / В.А. Ветров, А.И. Кузнецова, О.А. Складорова // География и природные ресурсы. – 2013. – Т. 3. – С. 41–51.
23. Виноградов А.П. Геохимия живого вещества / А.П. Виноградов. – М: АН СССР, 1932. – 65 с.
24. Виноградов А.П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры / А.П. Виноградов // Геохимия. – 1962. – № 7. – С. 555–571.
25. Винокуров С.Ф. Особенности распределения лантаноидов в смолисто-асфальтовых фракциях один из геохимических критериев источников микроэлементов в нефти / С.Ф. Винокуров, Р.П. Готтих, Б.И. Писоцкий // Геохимия. – 2010. – Т. 4. – С. 377–389.
26. Восель Ю.С. Геохимия урана в современных карбонатных отложениях малых озер (формы нахождения и изотопные отношения  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ): автореф. дис... канд. геол.-минерал. наук: 25.00.09 / Восель Юлия Сергеевна. – Новосибирск, 2015. – 24.
27. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I-IV групп: справочник / под ред. В.А. Филова. – Л: Химия, 1988. – 512 с.
28. Вредные химические вещества. Радиоактивные вещества / под ред. В.А. Филова и др. – Л.: Химия, 1990. – 464 с.
29. Гавриленко В.В. Основы геохимии редких литофильных металлов / В.В. Гавриленко, В.В. Сахоненко. – Л: Изд-во Ленингр. ун-та, 1986. – 172 с.
30. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. В 3т. / под ред. К.А. Власова. – М: Наука, 1964. – 860 с.
31. Геохимия окружающей среды / Ю.Е. Саэт, Б.А. Ревич, Е.П. Янин и др. – М.: Недра, 1990. – 335 с.
32. ГИС-Пакеты геологической информации по федеральным округам и субъектам федерации (ГИС-Атлас “Недра России”) [Электронный ресурс]. URL: <http://atlaspacket.vsegei.ru/> (дата обращения: 08.09.2021).
33. Глазовская М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР / М.А. Глазовская. – М.: Высшая школа, 1988. – 328 с.
34. ГОСТ 24027.0-80. Сырье лекарственное растительное. Правила приемки и методы отбора проб.
35. ГОСТ 17.4.3.01-2017. Охрана природы. Почвы. Общие требования к охране почв.
36. ГОСТ 17.4.4.02-2017. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа.

37. Государственная геологическая карта СССР. Масштаб 1:1 000 000 (новая серия). Лист О-(44), 45-Томск. Объяснительная записка. – Л., 1988. – 89 с.
38. Государственная геологическая карта СССР. Масштаб 1:1 000 000 (новая серия). Лист N-(44), 45-Новосибирск. Объяснительная записка. – Л., 1988. – 134 с.
39. Григор Г. Г. Природное районирование Западной Сибири / Г.Г Григор, А.А. Земцов // Вопросы географии. – Томск: Изд-во АН СССР, 1961. – С. 82–89.
40. Гринвуд Н. Химия элементов: в 2 т. пер. с англ / Н. Гринвуд, А. Эрншо. – М: Бином, 2008. – 670 с.
41. Грязнова М.А. Тенденции и направления развития экономики Кемеровской области / М.А. Грязнова // Актуальные проблемы современного города: сборник научных трудов. – Новокузнецк, 2010. – С. 25–38.
42. Гусева Н.В. Механизмы формирования химического состава природных вод в различных ландшафтно-климатических зонах горно-складчатых областей Центральной Евразии: дис... доктора геол.-минерал. наук: 25.00.07 / Гусева Наталья Владимировна. – Томск, 2018. – 300 с.
43. Денисова О.А. Проблема патологии щитовидной железы с позиций геоэкологии и геохимии / О.А. Денисова, Н.В. Барановская, Л.П. Рихванов, Г.Э. Черногорюк, Е.В. Калянов // Медицинская геология: состояние и перспективы. – М: Издательство ГЕРС, 2010. – С. 99–109.
44. Денисова О.А. Химические элементы при тиреоидных патологиях / О.А. Денисова, Н.В. Барановская, Г.Э. Черногорюк, Л.П. Рихванов, Е.В. Калянов, К.К. Егорова // Геохимия живого вещества. Междунар. Школа-семинар, посвящ.150-летию со дня рожд. В. И. Вернадского, 2013. – С. 61–64.
45. Домаренко В.А. Основные результаты и перспективы развития геологоразведочных работ на радиоактивное сырьё в Центрально-Сибирском регионе / В.А. Домаренко, Е.А. Воробьев, В.И. Молчанов, А.К. Мазуров // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 1. – С. 92–96.
46. Домаренко В.А. Особенности распределения химических элементов в болотных экосистемах Восточного Васюганья / В.А. Домаренко, О.Г. Савичев, Е.В. Перегудина // Разведка и охрана недр. – 2017. – Т. 8. – С. 50–54.
47. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане / А.В. Дубинин. – М: Наука, 2006. – 360 с.
48. Евсева Л.С. Геохимия урана в зоне гипергенеза / Л.С. Евсева, А.И. Перельман. – М: Госатомиздат, 1962. – 239 с.

49. Жмодик С.М. Авторадиографическое изучение перераспределения урана при метаморфизме и деформации углеродисто-кремнистых сланцев / С.М. Жмодик, П.М. Бондаренко, Н.А. Немировская // Докл. АН СССР. – 1991. – № 1. – С.207–212.
50. Иванов, А.Ю. Геохимия урана и тория в донных отложениях малых искусственных водоемов и озер на территории Юга Томской области / А.Ю. Иванов, С.И. Арбузов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 4. – С. 136–146.
51. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник: Кн. 6: Редкие f-элементы / под ред. Э. К. Буренкова. – М: Экология, 1997. – 607 с.
52. Иванова В.В. Геохимические особенности спектров редкоземельных элементов в отложениях Восточной Сибири как новый индикатор изменения климата позднего плейстоцена в зоне перигляциального литогенеза: дис... доктора геол.-минерал. наук: 25.00.09 / Иванова Варвара Викторовна. – Санкт-Петербург, 2019. – 492 с.
53. Игнатова Т.Н. Элементный состав организма человека и его связь с факторами среды обитания: автореф. дис... канд. геол.-минерал. наук: 25.00.36 / Игнатова Татьяна Николаевна. – Томск, 2010. – 23 с.
54. Кабата-Пендиас А. Микроэлементы в почвах и растениях: пер. с англ. / А. Кабата-Пендиас, Х. Пендиас. – М.: Мир, 1989. – 439 с.
55. Киселева Д.В. Особенности состава, структуры и свойств ряда фосфатных и карбонатных биоминеральных образований: автореф. дис... канд. геол.-минерал. наук: 25.00.05 / Киселева Дарья Владимировна. – Екатеринбург, 2007. – 29 с.
56. Кист А.А. Феноменология биогеохимии бионеорганической химии / А.А. Кист. – Ташкент: ФАН, 1987. – 236 с.
57. Ковалевский А.Л. Биогеохимия урановых месторождений и методические основы их поиска / А.Л. Ковалевский, О.М. Ковалевская. – Новосибирск: Гео, 2010. – 362 с.
58. Кожевникова Н.М. Распределение редкоземельных элементов цериевой подгруппы (La, Ce, Nd, Sm) в профиле аллювиальной луговой почвы Забайкалья и их аккумуляция растениями овса на примере лантана / Н.М. Кожевникова // Агрохимия. – 2012. – Т. 10. – С. 32–38.
59. Комплексная эколого-геохимическая оценка техногенного загрязнения окружающей природной среды / Э.К. Буренков, Л.Н. Гинзбург, Н.К. Грибанова и др. – М: ПРИМА-ПРЕСС, 1997. – 72 с.
60. Корж В.Д. Геохимия элементного состава гидросферы / В.Д. Корж. – М: Наука, 1991. – 243 с.



61. Котельникова А.Д. Оценка токсичности дерново-подзолистой почвы при различных уровнях содержания лантаноидов методами биотестирования: автореф. дис... канд. биологических наук: 03.02.08 / Котельникова Анна Дмитриевна. – Москва, 2019. – 25 с.
62. Котельникова А.Д. Лантаноиды в почве: поступление, содержание, влияние на растения, генотоксичность / А.Д. Котельникова, О.Б. Рогова, В.В. Столбова // Почвоведение. – 2021. – Т. 1. – С. 100–119.
63. Маликова И.Н. Уран, торий и Th/U отношение в почвах юга Западной Сибири / И.Н. Маликова, В.Д. Страховенко // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии. – 2011. – № 1. – С. 26–39.
64. Машковцев, Г.А. Сырьевая база урана. Проблемы развития и освоения / Г.А. Машковцев, А.К. Мигута, В.Н. Щеточкин // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2017. – № 3. – С. 67–78.
65. Методические рекомендации по прогнозированию, поискам и перспективной оценке экзогенных месторождений иттрия и иттриевых лантаноидов / под ред. Т.И. Нефелова, Э.Э. Верник. – М: ИМГРЭ, 1991. – 87 с.
66. Межибор А.М. Экогеохимия элементов-примесей в верховых торфах Томской области: автореф. дис... канд. геол.-минерал. наук: 25.00.36 / Межибор Антонина Михайловна. – Томск, 2009. – 23 с.
67. Мигдисов А.А. Распространенность редкоземельных элементов в главных литологических типах пород осадочного чехла Русской платформы / А.А. Мигдисов, Ю.А. Балашов, И.В. Шарков, О.Г. Шерстенников, А.Б. Ронов // Геохимия. – 1994. – Т. 6. – С. 789–803.
68. Минеев Д.А. Лантаноиды в минералах / Д.А. Минеев. – М: Недра, 1969. – 180 с.
69. Минеев Д.А. Лантаноиды в рудах редкоземельных и комплексных месторождений / Д.А. Минеев. – М: Наука, 1974. – С. 240.
70. Наркович Д.В. Влияние техногенеза на формирование элементного состава волос детского населения / Д.В. Наркович, Н.В. Барановская, Е.В. Агеева (Коваль), Н.П. Корогод // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2016. – Т. 327. – № 8. – С. 116–128.
71. Очерки геохимии человека / Н.В. Барановская, Л.П. Рихванов, Т.Н. Игнатова и др.: монография. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – 378 с.
72. Паничев А.М. Редкоземельные элементы как причинный фактор геофагии среди растительоядных животных / А.М. Паничев, Н.В. Барановская, И.Ю. Чекрыжов, И.В. Середкин, Е.А. Вах, А. Беляновская // Доклады Российской академии наук. Науки о Земле. – 2021. – Т. 449. – № 1. – С. 82–86.

73. Парадина Л.Ф. Определение следовых элементов в стандартном образце глубинной байкальской воды методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / Л.Ф. Парадина, А.Н. Сутурин, В.И. Ложкин // Проблемы поисковой и экологической геохимии Сибири: материалы научной конференции. – Томск, 2003. – С. 322–324.
74. Перегудина Е.В. Редкие и радиоактивные элементы в железных рудах Бакчарского узла и прогнозная оценка воздействия на экосистему восточного Васюганья при их отработке / Е.В. Перегудина, В.А. Домаренко // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: материалы V Международной конференции. – Томск: Изд-во ТПУ, 2016. – С. 513–517.
75. Перельман А.И. Геохимия / А.И. Перельман. – М.: Высшая школа, 1979. – 423 с.
76. Перельман А.И. Геохимия ландшафта / А.И. Перельман, Н.С. Касимов. – М: Астрей-2000, 1999. – 610 с.
77. Проблема выведения из организма долгоживущих радиоактивных изотопов / В.С. Балабуха, Л.М. Разбитная, Н.О. Разумовский, Л.И. Тихонова: монография. – М: Госатомиздат, 1962. – 168 с.
78. Радомская В.И. Особенности миграции редкоземельных элементов в природных и техногенных экологических системах на примере Албынского золоторудного месторождения Приамурья / В.И. Радомская, Л.М. Павлова, Е.Н. Кулик // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2017. – № 1. – С. 15–27.
79. Радомская В.И. Редкоземельные элементы в атмосферных осадках на территории г. Благовещенска / В.И. Радомская, Д.В. Юсупов, Л.М. Павлова // Геохимия. – 2018. – № 2.
80. Редкие элементы в углях Кузнецкого бассейна / С.И. Арбузов, В.В. Ершов, А.А. Поцелуев, Л.П. Рихванов. – Кемерово: Издательство Кемеровский полиграфкомбинат, 2000. – 248 с.
81. Рихванов Л.П. Общие и региональные проблемы радиозкологии / Л.П. Рихванов. – Томск: Изд. ТПИ, 1997. – 384 с.
82. Рихванов Л.П. Радиоактивные элементы в окружающей среде и проблемы радиозкологии: учебное пособие / Л.П. Рихванов. – Томск, 2009. – 430 с.
83. Рихванов Л.П. Циркон-ильменитовые россыпные месторождения – как потенциальный источник развития Западно-Сибирского региона / Л.П. Рихванов, С.С. Кропанин, С.А. Бабенко, А.И. Соловьев, В.М. Советов, Т.Ю. Усова, М.А. Полякова; отв. ред. Е.Н. Трибугский, М.С. Паровинчак. – Кемерово: Изд-во ООО «Сарс», 2001. – 214 с.
84. Рихванов Л.П. Элементный состав воды биологической как индикатор техногенеза / Л.П. Рихванов, Н.В. Барановская. Н.П. Корогод и др. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 2. – С. 214–223.

85. Рихванов Л.П. К геохимии живого вещества / Л.П. Рихванов, Н.В. Барановская, Т.Н. Игнатова // Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде / под ред. Е.Б. Садыкова, М.С. Панина. – Семипалатинск, 2006. – С. 19–40.
86. Рихванов Л.П. Монацит – как источник металлов высоких технологий / Л.П. Рихванов, Е.В. Перегудина // Разведка и охрана недр. – 2020. – № 9. – С. 13–24.
87. Рудмин М.А. Редкоземельные фосфаты в осадочных железных рудах Бакчарского рудопроявления (Томская область) / М.А. Рудмин, А.И. Бушманов // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 1–1. – С. 1826.
88. Рябов В.А. Современный промышленный комплекс Кемеровской области / В.А. Рябов, О.Б. Столбова // Вестник КемГУ. Биологические, технические науки и науки о Земле. – 2017. – № 3. – С. 41–45.
89. Савичев О.Г. Изменения химического состава кислотных вытяжек по глубине торфяной залежи внутриболотных экосистем Васюганского болота (Западная Сибирь) / О.Г. Савичев, А.К. Мазуров, М.А. Рудмин, А.А. Хващевская, А.Б. Даулетова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 9. – С. 101–116.
90. Савичев О.Г. Микробиологические условия распределения химических элементов по глубине торфяной залежи в экосистемах восточной части Васюганского болота (Западная Сибирь) / О.Г. Савичев, Н.Г. Наливайко, М.А. Рудмин, А.К. Мазуров // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 9. – С. 184–194.
91. Савичев О.Г. Вещественный состав торфов Тимирязевского болота (Томск, Западная Сибирь) / О.Г. Савичев, М.А. Рудмин, А.К. Мазуров, А.С. Федченко, А.С. Рубан, А.Б. Даулетова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 3. – С. 51–61.
92. Свидетельства фракционирования химических элементов в атмосфере Западной Сибири по данным исследования верхового торфяника / В.М. Гавшин, В.А. Бобров, Ф.В. Сухоруков и др. // Доклады Академии наук. – 2004. – Т. 396. – № 6. – С. 804–807.
93. Свидетельство о гос. регистрации базы данных № 2019620416 «Уровская эндемия-1999-Редкие земли, макро- и микроэлементы в БГХ пищевой цепи» // Авторы: Ермаков В.В., Тютиков С.Ф., Гуляева У.А. Дата регистрации в Реестре баз данных 18.03.2019 г. Дата публикации: 18.03.2019 г.
94. Семенов Е.И. Минералогия редких земель / Е.И. Семенов. – Москва: Издательство Академии наук СССР, 1963. – 412 с.
95. Семенов Е.И. Редкие земли / Е.И. Семенов, В.Н. Холодов // Металлы в осадочных породах. – М: Наука, 1966. – С. 302–323.

96. Солодов Н.А. Геологический справочник по тяжелым литофильным редким металлам / Н.А. Солодов, Е.И. Семенов, В.В. Бурков. – М: Недра, 1987. – 438 с.
97. Способ определения участков загрязнения ураном окружающей среды: пат. 2298212 Рос. Федерация. № 2005120840; заявл. 04.07.05; опубл. 27.04.07, Бюл. № 12. – 6 с.
98. Станкевич С.С. Элементный состав грудного молока женщин промышленного города / С.С. Станкевич, Н.А. Барабаш, Н.В. Барановская // Геохимия живого вещества. Междунар. Школа-семинар, посвящ. 150-летию со дня рожд. В. И. Вернадского, 2013. – С. 94–99.
99. Страховенко В.Д. Геохимия донных отложений малых континентальных озер Сибири: дис... доктора геол.-минерал. наук: 25.00.09 / Страховенко Вера Дмитриевна. – Новосибирск, 2011. – 307 с.
100. Титаева Н.А. Ядерная Геохимия / Н.А. Титаева. – Москва: Издательство Московского университета, 2000. – 336 с.
101. Ткачев Ю.А. Статистическая обработка геохимических данных / Ю.А. Ткачев, Я.Ю. Юдович. – Л: Наука, 1975. – 233 с.
102. Чекрыжов И.Ю. Редкоземельные элементы и уран в углях Раковской впадины, Южное Приморье / И.Ю. Чекрыжов, В.В. Середин, С.И. Арбузов // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: материалы V Международной конференции. – Томск: Изд-во ТПУ, 2016. – С. 703–706.
103. Черненькая Е.В. Динамика изменения элементного состава природной среды по данным изучения гербарных и современных сборов растений юга Сибири: дис... канд. геол.-минерал. наук: 25.00.36 / Черненькая Елена Владимировна. – Томск, 2016. – 262 с.
104. Шатилов А.Ю. Вещественный состав и геохимическая характеристика пылевых атмосферных выпадений на территории Обского бассейна: автореф. дис... канд. геол.-минерал. наук: 25.00.36 / Шатилов Алексей Юрьевич. – Томск, 2001. – 23 с.
105. Шахова Т.С. Влияние нефтеперерабатывающих заводов на эколого-геохимическую обстановку прилегающих территорий по данным изучения снегового покрова (на примере гг. Омск, Ачинск, Павлодар): дис... канд. геол.-минерал. наук: 25.00.36 / Шахова Татьяна Сергеевна. – Томск, 2018. – 192 с.
106. Щербаков А.Б. Синтез и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия / А.Б. Щербаков и др. – Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2016. – 476 с.
107. Щербина В.В. Основы геохимии / В.В. Щербина. – М.: Недра, 1972. – 296 с.
108. Экология Северного промышленного узла г. Томска. Проблемы и решения / под ред. А.М. Адама. – Томск: Изд-во ТГУ, 1994. – 260 с.

109. Эколого-геохимические особенности природных сред Томского района и заболеваемость населения / Л.П. Рихванов, Е.Г. Язиков, Ю.И. Сухих и др. – Томск, 2006. – 216 с.
110. Юдович М.П. Ценные элементы-примеси в углях / М.П. Юдович, Я.Э. Кетрис. – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 538 с.
111. Юдович Я.Э. Торий в углях / Я.Э. Юдович, А.В. Волостнов, М.П. Кетрис и др. – Томск: ИД «Тандем-Арт», 2004. – 44 с.
112. Юсупов Д.В. Радиоактивные элементы (торий, уран) в листьях тополя на урбанизированных территориях и их индикаторная роль / Д.В. Юсупов, Л.П. Рихванов, А.Ф. Судыко, Н.В. Барановская, Л.А. Дорохова // Разведка и охрана недр. – 2019. – № 2. – С. 61–68.
113. Язиков Е.Г. Содержание радиоактивных и редкоземельных элементов в аэрозольных выпадениях снегового покрова различных территорий Западной Сибири / Е.Г. Язиков, Л.П. Рихванов // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: материалы Международной конференции. – Томск: Изд-во ТПУ, 1996. – С. 313–316.
114. Ярошевский А.А. Кларки геосфер: справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых / А.А. Ярошевский. – М: Недра, 1990. – С. 7–14.
115. Adeel M. Cryptic footprints of rare earth elements on natural resources and living organisms / M. Adeel, J.Y. Lee, M. Zain et al. // Environment International. – 2019. – Vol. 127. – P. 785–800.
116. Alonso E. Evaluating Rare Earth Element Availability: A Case with Revolutionary Demand from Clean Technologies / E. Alonso, A.M. Sherman, T.J. Wallington et al. // Environmental Science & Technology. – 2012. – Vol. 46. – № 6. – P. 3406–3414.
117. Andersson P.S. The isotopic composition of Nd in a boreal river: a reflection of selective weathering and colloidal transport / P.S. Andersson, R. Dahlqvist, J. Ingri, O. Gustafsson // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2001. – Vol. 65. – № 4. – P. 521–527.
118. Anke M. Uranium transfer in the food chain from soil to plants, animals and man / M. Anke, O. Seeber, R. Muller, U. Schafera, J. Zerull // Geochemistry. – 2009. – Vol. 69. – P. 75–90.
119. Aubert D. REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence / D. Aubert, P. Stille, A. Probst // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2001. – Vol. 65. – № 3. – P. 387–406.
120. Balaram V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact / V. Balaram // Geoscience Frontiers. – 2019. – Vol. 10. – № 4. – P. 1285–1303.
121. Bau M. The European Shale: An improved data set for normalisation of rare earth element and yttrium concentrations in environmental and biological samples from Europe / M. Bau, K. Schmidt, A. Pack, V. Bendel, D. Kraemer // Applied Geochemistry. – 2018. – Vol. 90. – P. 142–149.

122. Becker N. Mortality among Thorotrast-exposed patients and an unexposed comparison group in the German Thorotrast study / N. Becker, D. Liebermann, H. Wesch, G.V. Kaick // *European Journal of Cancer*. – 2008. – Vol. 44. – № 9. – P. 1259–1268.
123. Bernstein E.J. Nephrogenic systemic fibrosis: A systemic fibrosing disease resulting from gadolinium exposure / E.J. Bernstein, C. Schmidt-Lauber, J. Kay // *Best Practice & Research Clinical Rheumatology*. – 2012. – Vol. 26. – № 4. – P. 489–503.
124. Boice J.D. Cancer Incidence and Mortality in Populations Living Near Uranium Milling and Mining Operations in Grants, New Mexico, 1950–2004 / J.D. Boice, M.T. Mumma, W.J. Blot // *Radiation Research*. – 2010. – Vol. 174. – № 5. – P. 624–636.
125. Boice J.D. A cohort study of uranium millers and miners of Grants, New Mexico, 1979–2005 / J.D. Boice, S.S. Cohen, M.T. Mumma, B. Chadda, W.J. Blot // *Journal of Radiological Protection*. – 2008. – Vol. 28. – № 3. – P. 303–325.
126. Bosco-Santos A. Fractionation of rare earth and other trace elements in crabs, *Ucides cordatus*, from a subtropical mangrove affected by fertilizer industry / A. Bosco-Santos, W. Luiz-Silva, V.d. Silva-Filho et al. // *Journal of Environmental Sciences*. – 2017. – Vol. 54. – P. 69–76.
127. Boulyga S.F. Neutron-activation analysis of trace elements in thyroids / S.F. Boulyga, H. Petri, I.V. Zhuk, N.V. Kanash, A.F. Malenchenko // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 1999. – Vol. 242. – № 2. – P. 335–340.
128. Boynton W.V. Cosmochemistry of the Rare Earth Elements: Meteorite Studies/ W.V. Boynton // *Developments in Geochemistry*. – 1984. – Vol. 2 – P. 63–114.
129. Brioschi L. Transfert des terres rares à l'interface géosphère biosphère Répartition, transfert sol-végétation, et effet sur la physiologie des plantes: Thèse présentée pour l'obtention du titre de Docteur Spécialité: sciences de la Terre et de l'environnement Biodiversité et Ecologie. – Université de Franche-Comté. – 2012. – P. 195.
130. Brown C.J. Environmental influences on the trace element content of teeth—implications for disease and nutritional status / C.J. Brown, S.R. Chenery, B. Smith et al. // *Archives of Oral Biology*. – 2004. – Vol. 49. – № 9. – P. 705–717.
131. Bukhman G. Endomyocardial Fibrosis: Still a Mystery after 60 Years / G. Bukhman, J. Ziegler, E. Parry // *PLoS Neglected Tropical Diseases*. – 2008. – Vol. 2. – № 2. – P. 97.
132. Cameron A.G.W. Abundances of the elements in the solar system / A.G.W. Cameron // *Space Science Reviews*. – 1973. – Vol. 15. – № 1. – P. 121–146.
133. Chen J.P. Potential Clinical Risk of Inflammation and Toxicity from Rare-Earth Nanoparticles in Mice / J-P. Chen, S-S. Shi, G-F. Liu et al. // *Chinese Medical Journal*. – 2018. – Vol. 131. – № 13. – P. 1591–1597.

134. Chen X. A 20-year follow-up study on the effects of long-term exposure to thorium dust / X. Chen, Y. Cheng, H. Xiao et al. // *Chinese medical journal*. – 2003. – Vol. 116. – № 5. – P. 692–4.
135. Chen X. Health effects following long-term exposure to thorium dusts: a twenty-year follow-up study in China / X. Chen, Y. Cheng, H. Xiao et al. // *Radioprotection*. – 2004. – Vol. 39. – № 4. – P. 525–533.
136. Chiarenzelli J. Multi-element and rare earth element composition of lichens, mosses, and vascular plants from the Central Barrenlands, Nunavut, Canada / J. Chiarenzelli, L. Aspler, C. Dunn, B. Cousens, D. Ozarko, K. Powis // *Applied Geochemistry*. – 2001. – Vol. 16. – № 2. – P. 245–270.
137. Cotton S. *Lanthanide and Actinide Chemistry* / S. Cotton. – John Wiley & Sons, 2006. – P. 1–263.
138. Davranche M. Rare earth element patterns: A tool for identifying trace metal sources during wetland soil reduction / M. Davranche, M. Grybos, G. Gruau, M. Pédrot, A. Dia, R. Marsac // *Chemical Geology*. – 2011. – Vol. 284. – № 1–2. – P. 127–137.
139. Diatloff E. Concentrations of rare earth elements in some Australian soils / E. Diatloff, C. Asher, F. Smith // *Soil Research*. – 1996. – Vol. 34. – № 5. – P. 735–747.
140. Dołęgowska S. Anomalous concentrations of rare earth elements in the moss–soil system from south-central Poland / S. Dołęgowska, Z.M. Migaszewski // *Environmental Pollution*. – 2013. – Vol. 178. – P. 33–40.
141. Element analysis of biological materials. Current problems and techniques with special reference to trace elements // Appendix II. Technical reports series. – 1980. – Vol. 197. – P. 351–367.
142. EPA. *Rare Earth Elements: A Review of Production, Processing, Recycling, and Associated Environmental Issues* // United States Environmental Protection Agency. – 2012. – № December. – P. 135.
143. Eriksson J.E. Concentrations of 61 trace elements in sewage sludge, farmyard manure, mineral fertilizers, precipitation and in oil and crops / J.E. Eriksson. – Rep 5159, 2001. – P. 69.
144. Falandysz J. ICP/MS and ICP/AES elemental analysis (38 elements) of edible wild mushrooms growing in Poland / J. Falandysz, K. Szymczyk, H. Ichihashi et al. // *Food Additives and Contaminants*. – 2001. – Vol. 18. – № 6. – P. 503–513.
145. Fedotov P.S. Metal-organic complexes as a major sink for rare earth elements in soils / P.S. Fedotov, O.B. Rogova, R.Kh. Dzhenloda, V.K. Karandashev // *Environmental Chemistry*. – 2019. – Vol. 16. – № 5. – P. 323–332.
146. Fingerhut S. Spatially resolved quantification of gadolinium deposited in the brain of a patient treated with gadolinium-based contrast agents / S. Fingerhut, A.C. Niehoff, M. Sperling // *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. – 2018. – Vol. 45. – P. 125–130.

147. Furr A.K. Study of Guinea Pigs Fed Swiss Chard Grown on Municipal Sludge-Amended Soil / A.K. Furr, G.S. Stoewsand, C.A. Bache, D.J. Lisk // *Archives of Environmental Health: An International Journal*. – 1976. – Vol. 31. – № 2. – P. 87–91.
148. Gaillardet J. Urface and ground water, weathering, and soils / J. Gaillardet, J. Viers, B. Dupré // *Treatise on geochemistry, chapter Trace elements in river waters*. – Oxford: Elsevier-Pergamon. – 2003. – P. 225–272.
149. Goldstein S.J. Rare earth elements in river waters / S.J. Goldstein, S.B. Jacobsen // *Earth and Planetary Science Letters*. – 1988. – Vol. 89. – № 1. – P. 35–47.
150. Gosselin D.C. Rare earth elements in chloride-rich groundwater, Palo Duro Basin, Texas, USA / D.G. Gosselin, M.R. Smith, E.A. Lepel, J.C. Laul, // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1992. – Vol. 56. – № 4. – P. 1495–1505.
151. Gwenzi W. Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants / W. Gwenzi, L. Mangori, C. Danha et al. // *Science of the Total Environment*. – 2018. – Vol. 636. – P. 299–313.
152. Haley P.J. Pulmonary Toxicity of Stable and Radioactive Lanthanides / P.J. Haley // *Health Physics*. – 1991. – Vol. 61. – № 6. – P. 809–820.
153. Hanchar J.M. REE Behavior in Zircon – Melt Systems / J.M. Hanchar, W.V. Westrenen // *Elements*. – 2007. – P. 37–42.
154. Harkins W.D. The evolution of the elements and the stability of complex atoms. I. A new periodic system which shows a relation between the abundance of the elements and the structure of the nuclei of atoms / W.D. Harkins // *Journal of the American Chemical Society*. – 1917. – Vol. 39. – № 5. – P. 856–879.
155. Haxel G.B. Ultrapotassic Mafic Dikes and Rare Earth Element- and Barium-Rich Carbonatite at Mountain Pass, Mojave Desert, Southern California: Summary and Field Trip Localities / G.B. Haxel // *US Geological Survey Open-File Report*. – 2005. – Vol. 1219. – P. 1–29.
156. He M.L. Rare earth elements-a new generation of growth promoters for pigs? / M.L. He, W.A. Rambeck // *Archiv für Tierernaehrung*. – 2000. – Vol. 53. – № 4. – P. 323–334.
157. Hedrick J.B. The global rare-earth cycle / J.B. Hedrick // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1995. – Vol. 225. – № 1–2. – P. 609–618.
158. Hodge H.C. Mechanism of uranium poisoning / H.C. Hodge // *Arch. Ind. Health*. – 1956. – Vol. 14. – P. 43–47.
159. Hoffman J. U in human thyreoid gland and dog testicule and pancreas // *Naturwissenschaften* / J. Hoffman // *Naturwissenschaften*. – 1942. – Vol. 30. – P. 279–280.



160. Hoffman J. Urankonzentration der in Beziehung stehenden Organe: Hirnanhang, Schilddrüse, Keimdrüsen, Nebenniere und Bauchspeicheldrüse / J. Hoffman // *Biochemische Zeitschrift*. – 1943a. – Vol. 315. – № 1–2. – P. 26–30.
161. Hoffman J. Bioelement Uran im Pflanzen – und Tierreich sowie im menschlichen Organismus / J. Hoffman // *Biochemische Zeitschrift*. – 1943b. – Vol. 313. – № 5–6. – P. 377–387.
162. Hu Z. Physiological and Biochemical Effects of Rare Earth Elements on Plants and Their Agricultural Significance: A Review / Z. Hu, H. Richter, G. Sparovek, E. Schnug // *Journal of Plant Nutrition*. – 2004. – Vol. 27. – № 1. – P. 183–220.
163. Ingri J. Temporal variations in the fractionation of the rare earth elements in a boreal river; the role of colloidal particles. / J. Ingri, A. Widerlund, M. Land, O. Gustafsson, P. Andersson, B. Ohlander // *Chemical Geology*. – 2000. – Vol. 166. – № 1–2. – P. 23–45.
164. Johannesson K.H. Rare earth element fractionation and concentration variations along a groundwater flow path within a shallow, basin-fill aquifer, southern Nevada, USA / K.H. Johannesson, I.M. Farnham, C.X. Guo, K.J. Stetzenbach, // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1999. – Vol. 63. – № 18. – P. 2697–2708.
165. Johannesson K.H. Geochemistry of rare earth elements in groundwater from a rhyolite aquifer, central México / K.H. Johannesson, A. Cortés, J.A. Ramos Leal et al. // *Rare Earth Elements in Groundwater Flow Systems*: Springer, 2005. – P. 187–222.
166. Jowsey J. The deposition of the rare earths in bone / J. Jowsey, R.E. Rowland, J.H. Marshall // *Radiation research*. – 1958. – Vol. 8. – № 6. – P. 490–501.
167. Kabata-Pendias A. Trace Elements in Soils and Plants / A. Kabata-Pendias – NW: CRC Press, 2001. – P. 432.
168. Kabata-Pendias A. Trace Elements in Soils and Plants / A. Kabata-Pendias – NW: CRC Press, 2011. – P. 548.
169. Kabata-Pendias A. Trace Elements from Soil to Human / A. Kabata-Pendias, A.B. Mukherjee. – Berlin: Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. KG, 2007. – P. 550
170. Krachler M. et al. Two thousand years of atmospheric rare earth element (REE) deposition as revealed by an ombrotrophic peat bog profile, Jura Mountains, Switzerland // *Journal of Environmental Monitoring*. – 2003. – Vol. 5. – № 1. – P. 111–121.
171. Kučera J. Pollution of agricultural crops with lanthanides, thorium and uranium studied by instrumental and radiochemical neutron activation analysis / J. Kučera, J. Mizera, Z. Řanda, M. Vávrová // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2007. – Vol. 271. – № 3. – P. 581–587.
172. Kulaksız S. Anthropogenic gadolinium as a microcontaminant in tap water used as drinking water in urban areas and megacities / S. Kulaksız, M. Bau // *Applied Geochemistry*. – 2011. – Vol. 26. – № 11. – P. 1877–1885.

173. Kuranova V.N. The Content of Chemical Elements in the Organism of Anura, Amphibia, as an Indicator of the Environmental Condition / V.N. Kuranova, N.V. Baranovskaya, L.P. Rikhvanov // *Russian Journal of Herpetology*. – 2005. – Vol. 12. – № 5. – P. 167–170.
174. Kutty V.R. Geographical Distribution of Endomyocardial Fibrosis in South Kerala / V.R. Kutty, S. Abraham, C.C. Kartha // *International Journal of Epidemiology*. – 1996. – Vol. 25. – № 6. – P. 1202–1207.
175. Lai Y. Subcellular distribution of rare earth elements and characterization of their binding species in a newly discovered hyperaccumulator *Pronephrium simplex* / Y. Lai, Q. Wang, L. Yang, B. Huang // *Talanta*. – 2006. – Vol. 70. – № 1. – P. 26–31.
176. Laveuf C. A review on the potentiality of Rare Earth Elements to trace pedogenetic processes / C. Laveuf, S. Cornu // *Geoderma*. – 2009. – Vol. 154. – № 1–2. – P. 1–12.
177. Leybourne M.I. Rare earth elements (REE) and yttrium in stream waters, stream sediments, and Fe–Mn oxyhydroxides: Fractionation, speciation, and controls over REE+Y patterns in the surface environment / M.I. Leybourne, K.H. Johannesson // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2008. – Vol. 72. – № 24. – P. 5962–5983.
178. Li X. A human health risk assessment of rare earth elements in soil and vegetables from a mining area in Fujian Province, Southeast China / X. Li, Z. Chen, Z. Chen, Y. Zhang // *Chemosphere*, 2013. – T. 93. – № 6. – P. 1240–1246.
179. Li X. Distribution and fractionation of rare earth elements in soil–water system and human blood and hair from a mining area in southwest Fujian Province, China / X. Li, Z-b. Chen, Z-q. Chen // *Environmental Earth Sciences*. – 2014. – T. 72. – № 9. – P. 3599–3608.
180. Liang T. A review of fractionations of rare earth elements in plants / T. Liang, S. Ding, W. Song, Z. Chong, C. Zhang, H. Li // *Journal of Rare Earths*. – 2008. – Vol. 26. – № 1. – P. 7–15.
181. Likhachev I.P. Pathological anatomy, etiology and pathogenesis of remote sequelae of radiation dust exposure / I.P. Likhachev // *Arkhiv patologii*. – 1976. – Vol. 38. – № 4. – P. 18–26.
182. Lin C.H. Rare-earth Nanoparticle-induced Cytotoxicity on Spatial Cognition Memory of Mouse Brain / C.H. Lin, G.F. Liu, J. Chen et al. // *Chinese Medical Journal*. – 2017. – Vol. 130. – № 22. – P. 2720–2725.
183. Lourenço J. Uranium mining wastes: The use of the Fish Embryo Acute Toxicity Test (FET) test to evaluate toxicity and risk of environmental discharge / J. Lourenço, S. Marques, F.P. et al. Carvalho // *Science of The Total Environment*. – 2017. – Vol. 605–606. – P. 391–404.
184. Ma Y. Toxicity of cerium and thorium on *Daphnia magna* / Y. Ma, J. Wang, C. Peng, et al. // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2016. – Vol. 134. – P. 226–232.
185. Markert B. The pattern of distribution of lanthanide elements in soils and plants / B. Markert // *Phytochemistry*. – 1987. – Vol. 26. – № 12. – P. 3167–3170.

186. Markert B. Establishing of “Reference Plant” for inorganic characterization of different plant species by chemical fingerprinting / B. Markert // *Water, Air, & Soil Pollution*. – 1992. – Vol. 64. – № 3–4. – P. 533–538.
187. Marzec-Wróblewska U. Determination of Rare Earth Elements in Human Sperm and Association with Semen Quality / U. Marzec-Wróblewska, P. Kamiński, P. Łakota et al. // *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. – 2015. – Vol. 69. – № 2. – P. 191–201.
188. McDonald R.J. Intracranial Gadolinium Deposition after Contrast-enhanced MR Imaging / J.S. McDonald, M.E. Kallmes et al. // *Radiology*. – 2015. – Vol. 275. – № 3. – P. 772–782.
189. McLennan S.M. Chapter 7. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes // *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*; Ed. B. R. Lipin, G. A. McKay. – Berlin, Boston: De Gruyter, 1989. – P. 169–200.
190. Meryem B. Distribution of rare earth elements in agricultural soil and human body (scalp hair and urine) near smelting and mining areas of Hezhang, China / B. Meryem, J.I. Hongbing, G. Yang, D. Huajian, C. Li // *Journal of Rare Earths*. – 2016. – Vol. 34. – № 11. – P. 1156–1167.
191. Miao L. Geochemistry and biogeochemistry of rare earth elements in a surface environment (soil and plant) in South China / L. Miao, R. Xu, Y. Ma et al. // *Environmental Geology*. – 2008. – Vol. 56. – № 2. – P. 225–235.
192. Michaelides K. Tracing sediment redistribution across a break in slope using rare earth elements / K. Michaelides, I. Ibraim, G. Nord, M. Esteves // *Earth Surface Processes and Landforms*. – 2010. – Vol. 35. – № 5. – P. 575–587
193. Migaszewski Z. Xenotime from the Podwiśniówka mine pit, Holy Cross Mountains (South-Central Poland) / Z. Migaszewski, A. Gałuszka // *Mineralogia*. – 2010. – Vol. 41. – № 1–2. – P. 3–9.
194. Migaszewski Z. The characteristics, occurrence, and geochemical behavior of rare earth elements in the environment: A review / Z. Migaszewski, A. Gałuszka // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. – 2015. – Vol. 45. – № 5. – P. 429–471.
195. Migaszewski Z. Gorceixite from the Upper Cambrian Rocks of the podwiśniówka Mine Pit, Holy Cross Mountains (South-Central Poland) / Z. Migaszewski, E. Starnawska, A. Gałuszka // *Mineralogia*. – 2007. – Vol. 38. – № 2. – P. 171–184.
196. Nesbitt H.W. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite / H.W. Nesbitt // *Nature*. – 1979. – Vol. 279. – № 5710. – P. 206–210.
197. Nozaki Y. A fresh look at element distribution in the North Pacific Ocean / Y. Nozaki // *Eos, Transactions American Geophysical Union*. – 1997. – Vol. 78. – № 21. – P. 221.
198. Oddo G. Die Molekularstruktur der radioaktiven Atome / G. Oddo // *Zeitschrift für anorganische Chemie*. – 1914. – Vol. 87. – № 1. – P. 253–268.

199. Olmez I. Rare Earths: Atmospheric Signatures for Oil-Fired Power Plants and Refineries / I. Olmez, G.E. Gordon // *Science*. – 1985. – Vol. 229. – № 4717. – P. 966–968.
200. Oral R. Soil pollution and toxicity in an area affected by emissions from a bauxite processing plant and a power plant in Gardanne (southern France) / R. Oral, G. Pagano, A. Siciliano et al. // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2019. – Vol. 170. – P. 55–61.
201. Pagano G. Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements—Knowledge gaps and research prospects / G. Pagano, M. Guida, F. Tommasi, R. Oral // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2015a. – Vol. 115. – P. 40–48.
202. Pagano G. Rare earth elements in human and animal health: State of art and research priorities / G. Pagano, F. Aliberti, M. Guida et al. // *Environmental Research*. – 2015b. – Vol. 142. – P. 215–220.
203. Panichev A.M. Rare Earth Elements: Review of Medical and Biological Properties and Their Abundance in the Rock Materials and Mineralized Spring Waters in the Context of Animal and Human Geophagia Reasons Evaluation / A.M. Panichev // *Achievements in the Life Sciences*. – 2015. – Vol. 9. – № 2. – P. 95–103.
204. Panichev A.M. Rare earth elements upon assessment of reasons of the geophagy in Sikhote-Alin region (Russian Federation), Africa and other world regions / A.M. Panichev, V. Popov, I.Y. Chekryzhov et al. // *Environmental Geochemistry and Health*. – 2016. – Vol. 38. – № 6. – P. 1255–1270.
205. Panichev A.M. A study of kudurs used by wild animals located on the water sources high in REE content in the Caucasus Nature Reserve / A.M. Panichev, S.A. Trepet, I.Yu. Chekryzhov et al. // *Environmental Geochemistry and Health*. – 2021. – Vol. 43. – № 1. – P. 91–112.
206. Pinkerton L.E. Mortality among a cohort of uranium mill workers: an update / L.E. Pinkerton, T.F. Bloom, M.J. Hein, E.M. Ward // *Occupational and environmental medicine*. – 2004. – Vol. 61. – № 1. – P. 57–64.
207. Piper D.Z. Rare earth elements in the sedimentary cycle: A summary / D.Z. Piper // *Chemical Geology*. – 1974. – Vol. 14. – № 4. – P. 285–304.
208. Pokrovsky O.S. Trace element fractionation and transport in boreal rivers and soil porewaters of permafrost-dominated basaltic terrain in Central Siberia / O.S. Pokrovsky, J. Schott, B. Dupré // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2006. – Vol. 70. – № 13. – P. 3239–3260.
209. Polyakov D.M. Geochemical features of REE and Y accumulation in the subcolloid fraction of sediments from the northern part of Amur Bay (Sea of Japan) / D.M. Polyakov, N.V. Zarubina // *Geochemistry International*. – 2017. – Vol. 55. – № 5. – P. 489–495.
210. Porru S. The potencial role of rare earths in the pathogenesis of interstitial lung disease: a case report of movie projectionist as investigated by neutron activation analysis / S. Porru, D. Placidi,

C. Quarta et al. // *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. – 2001. – Vol. 14. – № 4. – P. 232–236.

211. Rare earths statistics and information. United States Geological Survey [Электронный ресурс]. URL: [https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare\\_earths/](https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/) (дата обращения: 08.09.2021).

212. Rasmussen P.E. Rare earth elements and select actinoids in the Canadian House Dust Study / P.E. Rasmussen, C. Levesque, M. Chenier, H.D. Gardner // *Indoor Air*. – 2017. – Vol. 27. – № 5. – P. 965–976.

213. Reindl A.R. Alimentary exposure and elimination routes of rare earth elements (REE) in marine mammals from the Baltic Sea and Antarctic coast / A. R. Reindl, D. Saniewska, A. Grajewska, L. Falkowska, M. Saniewski // *Science of The Total Environment*. – 2021. Vol. 754. – P. 141947.

214. Rim K.T. Effects of rare earth elements on the environment and human health: A literature review / K.T. Rim // *Toxicology and Environmental Health Sciences*. – 2016. – Vol. 8. – № 3. – P. 189–200.

215. Roncati L. In Vivo Uptake of Rare Earth Metals by Triple-Negative Breast Cancer Cells / L. Roncati, A.M. Gatti, G. Barbolini et al. // *Pathology & Oncology Research*. – 2018. – Vol. 24. – № 1. – P. 161–165.

216. Ross J.E. The Chemical Composition of the Sun / J.E. Ross, L.H. Aller // *Science*. – 1976. – Vol. 191. – № 4233. – P. 1223–1229.

217. Rudmin M. Minerals of Rare Earth Elements in High-Phosphorus Ooidal Ironstones of the Western Siberia and Turgai Depression / M. Rudmin, I. Reva, E. Sokol et al. // *Minerals*. – 2019. – Vol. 10. – № 1. – P. 11.

218. Sakamoto N. Determination of rare earth elements, thorium and uranium in seaweed samples on the coast in Niigata Prefecture by inductively coupled plasma mass spectrometry / N. Sakamoto, N. Kano, H. Imaizumi // *Applied Geochemistry*. – 2008. – Vol. 23. – № 10. – P. 2955–2960.

219. Salminen R. Geochemical Atlas of Europe, Part 1, Background Information, Methodology and Maps / R. Salminen, M. J. Batista, Bidovec M. et al. // *Geological Survey of Finland*. – 2005. – P. 526.

220. Schwabe A. Effect of rare earth elements (REE) supplementation to diets on the carry-over into different organs and tissues of fattening bulls / A. Schwabe, U. Meyer, M. Grün et al. // *Livestock Science*. – 2012. – Vol. 143. – № 1. – P. 5–14.

221. Shan X. Accumulation and uptake of light rare earth elements in a hyperaccumulator *Dicrophteris dichotoma* / X. Shan, H. Wang, S. Zhang, et al. // *Plant Science*. – 2003. – Vol. 165. – № 6. – P. 1343–1353.

222. Sheppard M.I. The environmental behaviour of uranium and thorium / M.I. Sheppard. – Pinawa, Manitoba: Atomic Energy of Canada Ltd. Whiteshell Nuclear Research Establishment, 1980. – P. 45.
223. Sholkovitz E.R. Ocean particle chemistry: The fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater / E.R. Sholkovitz, W.M. Landing, B.L. Lewis // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1994. – Vol. 58. – № 6. – P. 1567–1579.
224. Smith B. Geochemical and environmental factors controlling exposure to cerium and magnesium in Uganda / B. Smith, S.R.N. Chenery, J.M Cook et al. // *Journal of Geochemical Exploration*. – 1998. – Vol. 65. – № 1. – P. 1–15.
225. Stille P. Impact of atmospheric deposition, biogeochemical cycling and water–mineral interaction on REE fractionation in acidic surface soils and soil water (the Strengbach case) / P. Stille, M.C. Pierret, M. Steinmann et al. // *Chemical Geology*. – 2009. – Vol. 264. – № 1–4. – P. 173–186.
226. Suzuki Y. Cycling of rare earth elements in the atmosphere in central Tokyo / Y. Suzuki, S. Hikida, N. Furuta // *Journal of Environmental Monitoring*. – 2011. – Vol. 13. – № 12. – P. 3420.
227. Takahashi Y. Adsorption of rare earth elements onto bacterial cell walls and its implication for REE sorption onto natural microbial mats / Y. Takahashi, X. Chatellier, K.H. Hattori, K. Kato, D. Fortin // *Chemical Geology*. – 2005. Vol. 219. – № 1–4. – P. 53–67.
228. Takahashi Y. A rare earth element signature of bacteria in natural waters? / Y. Takahashi, T. Hirata, H. Shimizu, T. Ozaki, D. Fortin // *Chemical Geology*. – 2007. – V. 244. – № 3–4. – P. 569–583.
229. Tan Q. Rare Earth Elements Recovery from Waste Fluorescent Lamps: A Review / Q. Tan, J. Li, X. Zeng // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. – 2015. – Vol. 45. – № 7. – P. 749–776.
230. Taylor S.R. The continental crust: its composition and evolution: an examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks / S.R. Taylor, S.M. McLennan. – Oxford: Blackwell scientific, 1985. – P. 312.
231. Thorium Lenntech. Periodic table [Электронный ресурс]. URL: <https://www.lenntech.com/periodic/elements/th.htm> (дата обращения: 07.09.2021).
232. Thun M.J. Renal toxicity in uranium mill workers / M.J. Thun, D.B. Baker, K. Steenland, A.B. Smith, W. Halperin, T. Berl // *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*. – 1985. – Vol. 11. – № 2. – P. 83–90.
233. Toxicological Profile for Uranium // ATSDR's Toxicological Profiles. – 2013. – P. 526
234. Toxicological Profile for Thorium // ATSDR's Toxicological Profiles. – 2019. – P. 203

235. Tsoy K.S. Balance of Rare-earth Elements in Sand Rocks of Western Siberia Oil-bearing Zones / K.S. Tsoy // *Biosciences Biotechnology Research Asia*. – 2014. – Vol. 11. – № 3. – P. 1385–1401.
236. Tyler G. Rare earth elements in soil and plant systems – A review / G. Tyler // *Plant and Soil*. – 2004. – Vol. 267. – № 1–2. – P. 191–206.
237. Uchida S. Concentrations of REEs, Th and U in river waters collected in Japan / S. Uchida, K. Tagami, K. Tabei, I. Hirai // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – Vol. 408–412. – P. 525–528.
238. Uranium and Thorium Geology Australian Government. Geoscience Australia [Электронный ресурс]. URL: <http://www.ga.gov.au/scientific-topics/energy/province-sedimentary-basin-geology/uranium-thorium-geology> (дата обращения: 08.09.2021).
239. Uranium Lenntech. Periodic table [Электронный ресурс]. URL: <https://www.lenntech.com/periodic/elements/u.htm> (дата обращения: 07.09.2021).
240. Verplanck P.L. Standard reference water samples for rare earth element determinations / P.L. Verplanck, R.C. Antweiler, D.K. Nordstrom, H.E. Taylor // *Applied Geochemistry*. – 2001. – Vol. 16. – № 2. – P. 231–244.
241. Vocaturo G. Human Exposure to Heavy Metals / G. Vocaturo, F. Colombo, M. Zanoni et al. // *Chest*. – 1983. – Vol. 83. – № 5. – P. 780–783.
242. Wang C. Rare earth elements and other metals in atmospheric particulate matter in the western part of the Netherlands / C. Wang, W. Zhu, Z. Wang, R. Guicherit // *Water, Air, and Soil Pollution*. – 2000. – Vol. 121. – № 1–4. – P. 109–118.
243. Wei B. Rare earth elements in human hair from a mining area of China / B. Wei, Y. Li, H. Li et al. // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2013. – Vol. 96. – P. 118–123.
244. Wei Z. Subcellular and molecular localization of rare earth elements and structural characterization of yttrium bound chlorophyll a in naturally grown fern *Dicranopteris dichotoma* / Z. Wei, F.S. Hong, M. Yin et al. // *Microchemical Journal*. – 2005. – Vol. 80. – № 1. – P. 1–8.
245. Wytttenbach A. The concentration of rare earth elements in plants and in the adjacent soils / A. Wytttenbach, L. Tobler, V. Furrer // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles*. – 1996. – Vol. 204. – № 2. – P. 401–413.
246. Yan Y. Characteristics and provenances of rare earth elements in the atmospheric particles of a coastal city with large-scale optoelectronic industries / Y. Yan, R. Yu, G. Hu et al. // *Atmospheric Environment*. – 2019. – Vol. 214. – P. 116836.
247. Yoshida S. Concentrations of lanthanide elements, Th, and U in 77 Japanese surface soils / S. Yoshida, Y. Muramatsu, K. Tagami S. Uchida // *Environment International*. – 1998. – Vol. 24. – № 3. – P. 275–286.

248. Yusupov D.V. Rare earth elements in poplar leaves as indicators of geological environment and technogenesis / D.V. Yusupov, N.V. Baranovskaya, Yu.V. Robertus et al. // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2020. – Vol. 27. – № 21. – P. 27111–27123.
249. Zaichick S. Accumulation of rare earth elements in human bone within the lifespan / S. Zaichick, V. Zaichick, V. Karandashev, S. Nosenko // *Metallomics*. – 2011. – Vol. 3. – № 2. – P. 186–194.
250. Zhang H. Chronic Toxicity of Rare-Earth Elements on Human Beings: Implications of Blood Biochemical Indices in REE-high Regions, South Jiangxi / H. Zhang, J. Feng, W. Zhu et al. // *Biological Trace Element Research*. – 2000. – Vol. 73. – № 1. – P. 1–17.
251. Zhao F. The geochemistry of rare earth elements (REE) in acid mine drainage from the Sitai coal mine, Shanxi Province, North China / The geochemistry of rare earth elements (REE) in acid mine drainage from the Sitai coal mine, Shanxi Province, North China / F. Zhao, Z. Cong, H. Sun, D. Ren // *International Journal of Coal Geology*. – 2007. – Vol. 70. – № 1–3. – P. 184–192.
252. Zhenggui W. Rare earth elements in naturally grown fern *Dicranopteris linearis* in relation to their variation in soils in South-Jiangxi region (Southern China) / W. Zhenggui, Y. Ming, Z. Xun et al. // *Environmental Pollution*. – 2001. – Vol. 114. – № 3. – P. 345–355.
253. Zhu J. The distribution of rare earth elements (REEs) in Chinese soils / J. Zhu, G. Zhong, M. Kennedy et al. // *4th Intern Conf Biogeochem Trace Elements*. – Berkeley, CA, 1997. – P. 31–302.
254. Zhu W. Investigation on Liver Function Among Population in High Background of Rare Earth Area in South China / W. Zhu, S. Xu, P. Shao et al. // *Biological Trace Element Research*. – 2005. – Vol. 104. – № 1. – P. 001–008.
255. Zhuang M. Concentrations and health risk assessment of rare earth elements in vegetables from mining area in Shandong, China / M. Zhuang, J. Zhao, S. Li et al. // *Chemosphere*. – 2017a. – Vol. 168. – P. 578–582.
256. Zhuang M. Health risk assessment of rare earth elements in cereals from mining area in Shandong, China / M. Zhuang, L. Wang, G. Wu et al. // *Scientific Reports*. – 2017b. – Vol. 7. – № 1. – P. 9772.
257. Zhuk L.I. Human hair instrumental neutron activation analysis and medicine / L.I. Zhuk, A.A. Kist // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles*. – 1995. – Vol. 195. – № 1. – P. 75–81.