

Редкоземельные элементы в окружающей среде: концентрации, особенности геохимической миграции и методы определения (обзор)

© 2022. Д. Б. Петренко^{1,2}, к. х. н., н. с.,
К. Г. Ерофеева¹, к. г.-м. н., н. с.,
О. И. Окина¹, к. т. н., в. н. с.,

¹Геологический институт Российской академии наук,
119017, Россия, г. Москва, Пыжевский пер., д. 7, стр. 1,

²Московский государственный областной университет,
141014, Россия, г. Мытищи, ул. Веры Волошиной, д. 24,
e-mail: DBPetrenko@yandex.ru

Постоянно растущие масштабы использования редкоземельных элементов (РЗЭ) в металлургии, производстве стекла, автомобильных каталитических нейтрализаторов, в наукоёмких отраслях промышленности и многих других областях приводят к росту их концентраций в осадках, природных водах, почвах, растениях, атмосферном воздухе, живых организмах. В этой связи концентрации РЗЭ в природных объектах становятся важным экологическим индикатором антропогенных изменений окружающей среды. В настоящей работе обобщены данные по концентрациям, геохимическим особенностям и методам определения РЗЭ. Поведение РЗЭ в природных процессах контролируется растворимостью их соединений, способностью к комплексообразованию, тетрадным эффектом фракционирования и др. Обсуждены природные и антропогенные факторы, определяющие миграцию РЗЭ в окружающей среде. К ним относятся окислительно-восстановительные условия, концентрации комплексообразующих лигандов, микроорганизмы, способные к поглощению РЗЭ, видовые особенности растений, внесение минеральных удобрений, кормовые добавки, промышленные выбросы и т. д. Определение содержания РЗЭ в природных средах осложнено их низкими концентрациями и требует использования высокочувствительных методов химического анализа, важнейшими из которых являются методы атомной спектроскопии. Помимо традиционных методов анализа на сегодняшний день широко и успешно применяются методы локального определения концентраций РЗЭ, такие как масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой с лазерным испарением и масс-спектрометрия вторичных ионов.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, геохимический цикл, методы определения, вода, почва, атмосферный воздух, растения.

Rare earth elements in the environment: concentrations, migration characteristics and methods of determination (review)

© 2022. D. B. Petrenko^{1,2} ORCID: 0000-0003-0640-5159^{*}
K. G. Erofeeva¹ ORCID: 0000-0002-0785-6026^{*} O. I. Okina¹ ORCID: 0000-0002-1947-4551^{*}

¹Geological Institute, Russian Academy of Sciences,
bld. 1, 7, Pyzhevsky Lane, Moscow, Russia, 119017,

²Moscow Region State University,
24, Very Voloshinoy St., Mytischki, Russia, 141014,
e-mail: DBPetrenko@yandex.ru

The growing use of rare earth elements (REEs) in metallurgy, glass production, automotive catalytic converters and high-tech industries, and many other areas leads to increased concentrations in soils, water, plants, and other environmental objects. Thus, the REE abundances in sediments, sedimentary rocks, soil, water, and organic residues are becoming critical ecological indicators of anthropogenic environmental change. This work summarizes the data on the concentrations, geochemical features, and methods for REE determination. The primary attention is paid to the analysis of the last 15 years' publications.

The features of REEs that control their distribution in various natural environments are solubility of lanthanide compounds, ability to complex formation, tetrad double-double effect chemical composition, and environmental conditions (pH, Eh, concentrations of inorganic and organic ligands). The oxidation state of +3 is most typical for REEs; Ce and Eu can change their oxidation states by +4 and +2 under oxidizing and reducing conditions, respectively, and are separated

from the other REEs. The geochemical cycle of REEs is considered, natural and anthropogenic factors determining the migration of elements between environmental components are discussed. Their low concentrations complicate the determination of REE concentrations in natural environments. It requires the use of sensitive methods of chemical analysis, the most important of which are atomic spectroscopy. In addition to traditional methods of analysis, local methods for determining the concentrations of REEs, such as inductively coupled plasma mass spectrometry with laser ablation and mass spectrometry of secondary ions, are widely and successfully used today.

Keywords: rare earth elements, geochemical cycle, methods of determination, water, soil, atmospheric air, plants.

В последние десятилетия объёмы добычи, переработки и потребления редкоземельных элементов (РЗЭ) неуклонно растут, что связано с увеличением их использования в производстве наукоёмкого оборудования, катализаторов, стекла, медицинских препаратов и в других отраслях промышленности. Постоянно растущие масштабы использования РЗЭ, в свою очередь, приводят к росту их концентраций в почвах, водах, растениях и других объектах окружающей среды (ОС). Объём информации в области экологической геохимии РЗЭ в природных средах возрастает чрезвычайно быстро. Появляющиеся новые данные существенно изменяют представления о роли антропогенного вмешательства в миграционные потоки РЗЭ и об их влиянии на компоненты биосферы. Несмотря на то, что в последние годы было опубликовано множество обзорных работ, посвящённых исследованию геохимического поведения РЗЭ в почвах и растениях [1–3], их концентраций в водах и атмосферных осадках [4–8], следует отметить практически полное отсутствие работ обобщающего характера по геохимическому циклу РЗЭ в системе литосфера–биосфера–атмосфера–ноосфера. Имеющиеся работы касаются, как правило, одного-двух компонентов экосистем – только почвы, системы почва–растение и т. д., тогда как для выполнения экологических исследований современного уровня требуется рассмотрение широкого спектра объектов – воды, почвы, продуктов питания, атмосферного воздуха. В этой связи целью настоящего обзора является обобщение данных за последние 15 лет по концентрациям, особенностям геохимического поведения и методам определения редкоземельных элементов в объектах окружающей среды, в том числе, в биологических объектах.

Объекты и методы исследования

Фактическим материалом для настоящего обзора явилась подборка из 80 публикаций, посвящённых геохимической миграции и поведению РЗЭ в объектах ОС и индексированных в системах РИНЦ, Web of Science и

Scopus. Для поиска статей использовали перекрёстные ссылки, а также поисковые сервисы сайтов ResearchGate.net и Elsevier.com по ключевым словам и словосочетаниям: «rare earth elements», «geochemical cycle», «methods of determination REE», «water», «soil», «atmospheric air», «plants». Основное внимание было уделено работам, вышедшим за последние 15 лет. Работы, опубликованные ранее указанного срока, обсуждаются в тех случаях, когда они имеют основополагающий характер. На основе систематизации полученной информации составлена схема геохимического цикла РЗЭ, обсуждение которой стало предметом настоящего обзора.

Общая характеристика редкоземельных элементов

По номенклатуре IUPAC к РЗЭ относят скандий, иттрий и лантаноиды [9]. Лантаноиды – элементы с зарядом ядра от +57 до +71, которые находятся в побочной подгруппе 3 группы 6-го периода периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева. Поведение скандия в природных и антропогенных процессах существенно отличается от поведения других РЗЭ, поэтому в геохимических и экологических работах его, как правило, не рассматривают совместно с другими РЗЭ. В данной работе термины «лантаноиды» и «редкоземельные элементы» будут использоваться как синонимы. Для РЗЭ наиболее характерна степень окисления +3. Кроме того, в природных условиях церий способен иметь степень окисления +4, а европий – +2, поэтому в окислительных и восстановительных условиях их геохимическое поведение может отличаться от других РЗЭ.

Ионные радиусы лантаноидов постепенно уменьшаются по мере увеличения атомного номера (лантаноидное сжатие) от лантана (1,04 Å) к лютецию (0,86 Å), что приводит к медленному изменению их свойств, например, растворимости солей и гидроксидов, устойчивости комплексных соединений. Близкие радиусы и одинаковые степени окисления РЗЭ позволяют им свободно замещать друг

друга в разных соединениях, что объясняет присутствие всей группы РЗЭ во всех компонентах природной среды.

По атомной массе лантаноиды разделяются на лёгкие (от лантана до европия), средние (от самария до гольмия) и тяжёлые (от гадолиния до лютеция). Вследствие лантаноидного сжатия последние элементы ряда приближаются по размеру атомов и трёхзарядных ионов к иттрию, который рассматривается как ближайший аналог лантаноидов [10]. Таким образом, иттрий, будучи более распространённым в природе, часто замещается тяжёлыми РЗЭ.

Чётные лантаноиды имеют большее количество изотопов, чем нечётные (табл. 1), что обуславливает их более высокие кларковые содержания в геологических объектах (табл. 2), поэтому при изучении природных процессов для исключения влияния разной распространённости РЗЭ полученные концентрации лантаноидов часто нормируют на средние содержания РЗЭ в хондрите (протопланетном веществе) или сланце (рис. 1, табл. 2). Хондрит С1 [12, 13] обычно используют для нормирования концентраций РЗЭ в горных породах,

сформированных в результате эндогенных процессов, а сланец (РААС, НАСC [14–16]) – для объектов экзогенного происхождения.

Редкоземельные элементы являются легкогидролизуемыми элементами, концентрации их ионов в водных растворах очень чувствительны к изменению физических и химических условий ОС, таких как pH, Eh, вследствие сорбционных процессов на минеральных фазах, таких как, например, оксиды (гидроксиды) Fe и/или Mn [17].

Учитывая низкое содержание РЗЭ в породах и природных водах, подвижность РЗЭ в природных процессах контролируется растворимостью их соединений, и, в большей степени, способностью к комплексообразованию с неорганическими и/или органическими лигандами [10], концентрациями анионов-лигандов (например, гидроксила, хлорида, фторида, карбоната, сульфата) и стабильностью комплексов РЗЭ с этими лигандами [21]. В настоящее время фракционирование РЗЭ изучено для разных геохимических сред [22–25].

Ещё одной характерной особенностью лантаноидов, контролирующей их поведение в различных геохимических процессах и рас-

Таблица 1 / Table 1

Изотопы РЗЭ и их распространённость на Земле по [11]
Isotopes of REE and their abundance on Earth by [11]

Элемент Element	Изотоп Isotope	Распростра- нённость, % Abundance, %	Элемент Element	Изотоп Isotope	Распростра- нённость, % Abundance, %	Элемент Element	Изотоп Isotope	Распростра- нённость, % Abundance, %
²¹ Sc	45	100,00	⁶² Sm	149	13,80	⁶⁶ Dy	163	24,90
	³⁹ Y	89		100,00	150		7,40	164
⁵⁷ La	139	99,91		152	26,60	⁶⁷ Ho	165	100,00
	138	0,09		154	22,60		162	0,14
⁵⁸ Ce	136	0,19	⁶³ Eu	153	52,20	⁶⁸ Er	164	1,61
	138	0,25		151	47,80		166	33,6
	140	88,48		152	0,20		167	22,95
	142	11,08		154	2,18		168	26,80
⁵⁹ Pr	141	100,00	155	14,80	170		14,90	
⁶⁰ Nd	142	27,13	⁶⁴ Gd	156	20,47	⁶⁹ Tm	169	100,00
	143	12,18		157	15,65		168	0,13
	144	23,80		158	24,84	170	3,05	
	145	8,30		160	21,86	171	14,30	
	146	17,19	⁶⁵ Tb	159	100,00	⁷⁰ Yb	172	21,90
	148	5,76		156	0,06		173	16,12
	150	5,64		158	0,10		174	31,80
⁶² Sm	144	3,10	⁶⁶ Dy	160	2,34		176	12,70
	147	15,00		161	18,90		175	97,41
	148	11,30		162	25,50	⁷¹ Lu	176	2,59

Таблица 2 / Table 2

Средние содержания РЗЭ в геологических объектах, мкг/г
Average content of REE in natural objects, µg/g

Элемент Element	C1	ACC	UCC	NASC	PAAS
Sc	5,81	14	7	15	16
Y	1,46	21	20,7	35	27
La	0,24	20	32,3	32	38,2
Ce	0,62	43	65,7	73	79,6
Pr	0,09	4,9	6,3	7,9	8,83
Nd	0,47	20	25,9	33	33,9
Sm	0,15	3,9	4,7	5,7	5,55
Eu	0,06	1,1	0,95	1,24	1,08
Gd	0,21	3,7	2,8	5,2	4,66
Tb	0,04	0,6	0,5	0,85	0,774
Dy	0,26	3,6	2,9	5,2	4,68
Ho	0,06	0,77	0,62	1,04	0,991
Er	0,17	2,1	–	3,4	2,85
Tm	0,03	0,28	–	0,5	0,405
Yb	0,17	1,9	1,5	3,1	2,82
Lu	0,03	0,3	0,27	0,48	0,433

Примечание: C1 – хондрит [20]; ACC – средний состав континентальной коры [26]; UCC – средний состав верхней континентальной коры [27]; NASC – североамериканский сланец [14]; PAAS – австралийский постархейский сланец [15]; прочерк – нет данных.

Note: C1 – chondrite [20]; ACC – average composition of the continental crust [26]; UCC – average composition of the upper continental crust [27]; NASC – North American shale composite [14]; PAAS – Post-Archean average Australian shale [15]; dash – no data.

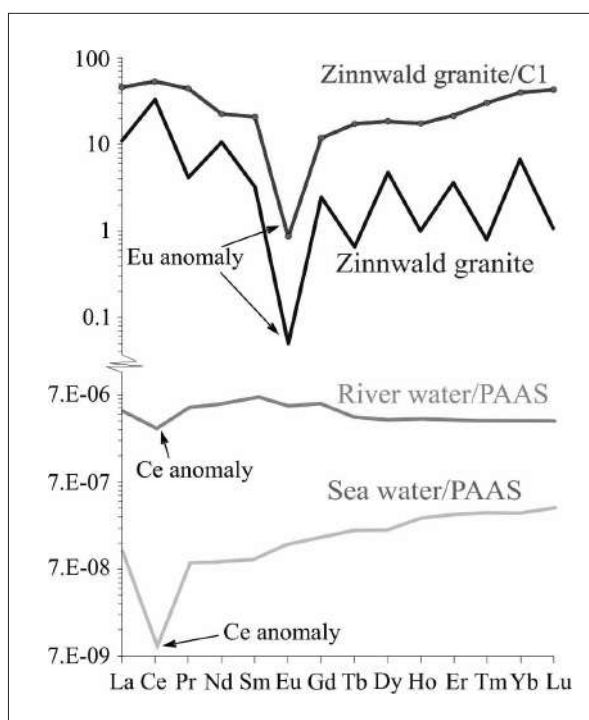


Рис. 1. Спектры распределения РЗЭ в морской и речной водах, нормированных по отношению к сланцу PAAS [18] и альбитовому граниту месторождения Zinnwald (Германия) [19], нормированных на хондрит C1 [20] и ненормированных исходных концентраций
Fig. 1. REE distribution spectra in sea and river waters, normalized to PAAS [18] shale and albite granite from the Zinnwald deposit (Germany) [19], normalized to C1 [20] chondrite and unnormalized initial concentrations

пределение в геологических средах, является «тетрадный эффект» фракционирования. «Тетрадный эффект» (в англоязычной литературе – «double-double effect», «kinked effect», «zigzag effect») – это отклонения от плавного изменения химических свойств в ряду лантаноидов в зависимости от атомного номера. Эффект проявляется в нарушении формы спектра нормированных содержаний РЗЭ, выраженном в его разделении на 4 тетрады (группы) с образованием зигзагообразной кривой: La–Nd, Sm–Gd, Gd–Ho и Er–Lu (рис. 1). В настоящее время эффект «тетрады» является хорошо изученным, его проявления можно увидеть в характере зависимостей от атомного номера лантаноидов коэффициентов распределения в системах жидкость/жидкость и констант устойчивости комплексов с органическими лигандами [28]. Этим эффектом объясняют аномалии спектров распределения РЗЭ в природных средах – морской воде, пегматитах и лейкогранитах поздней стадии кристаллизации расплавов, в некоторых осадочных породах и минералах (уранинит (UO₂) и кимуранит (Ca(Y,Nd)₂(CO₃)₄ · 6H₂O)) [28]. Возникновение этого эффекта связывают с периодичностью изменения констант устойчивости комплексных соединений РЗЭ при заполнении электронами на четверть электронной f-оболочки [28–30].

Редкоземельные элементы являются литофильными, поэтому они заменяют другие

катионы с сопоставимым радиусом и зарядом в минеральных структурах силикатов (около 43% всех минералов РЗЭ), карбонатов (23%), оксидов (14%), фосфатов и родственных гидроксосолей (14%). Низкая подвижность РЗЭ в минералах обуславливает их широкое распространение в горных породах, что, в свою очередь, приводит к их высоким концентрациям в земной коре (табл. 2). Естественные процессы (например, разрушение горных пород), происходившие на Земле в течение миллиардов лет, привели к появлению и распространению РЗЭ во всех природных системах – морских и речных водах, почве, атмосфере и органическом веществе.

Применение редкоземельных элементов

После открытия РЗЭ в 1790-х гг. спрос на них медленно возрастал. На сегодняшний день РЗЭ и Y применяются во многих отраслях промышленности: в производстве металлургических добавок и сплавов, добавок для стекла, постоянных магнитов, керамики, сверхпроводников, пигментов, автомобильных каталитических нейтрализаторов, аккумуляторных батарей, электронных термометров, цветных телевизоров, плоских дисплеев, мобильных телефонов, систем вооружения, ветряных турбин, восстанавливаемых тормозов в гибридных автомобилях, оптоволокна, энер-

Таблица 3 / Table 3
Применение РЗЭ в различных областях промышленности и производства [32]
The use of REE in different areas of industry and in the manufacture [32]

Область применения Application	Элементы / Elements															
	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Аэрокосмическая индустрия Aerospace	+	+			+	+				+						
Автомобили / Automobile		+	+	+	+	+			+	+	+					
Батарейки / Battery		+	+	+	+	+	+		+	+		+	+			+
Производство стекла Glass production	+		+	+	+	+		+	+	+		+	+	+	+	
Лампы / Lamp	+	+	+	+	+			+		+	+	+		+	+	+
Магниты / Magnet		+	+	+	+	+	+		+		+	+				
Медицина / Medical	+	+	+	+		+	+	+	+	+		+		+	+	
Атомная промышленность Nuclear industry		+					+	+	+		+		+			
Переработка нефти / Oil refining	+		+	+	+	+										+
Полупроводники / Semiconductors	+		+	+	+	+			+			+	+			+
Цифровые экраны / Flat display		+	+	+				+		+						
Лазеры / Laser		+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+

Примечание: + – применение данного элемента в указанной области производства.
Note: + – applications for element in the specified area of production.

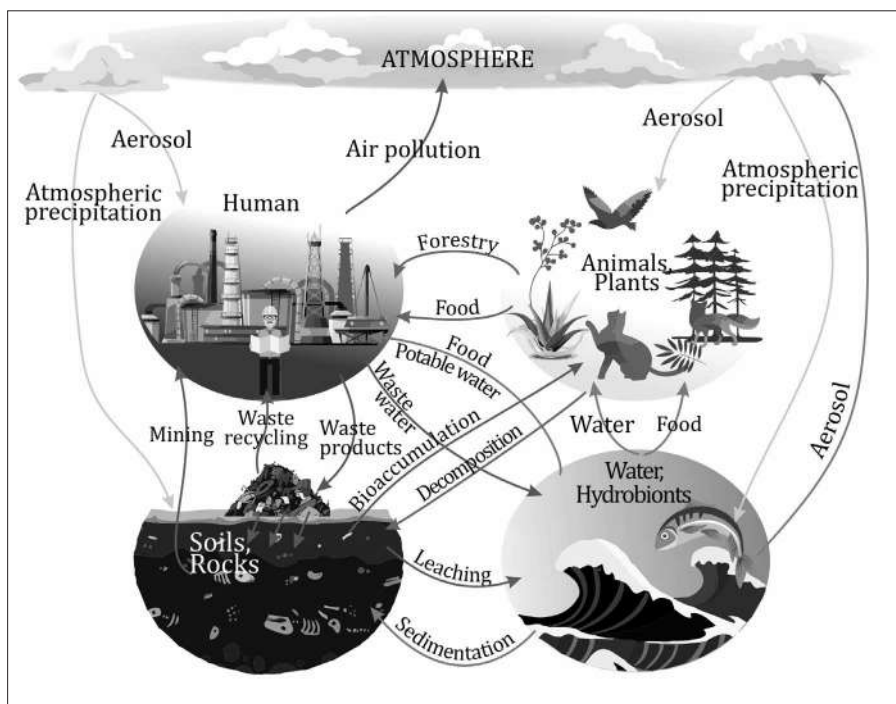


Рис. 2. Схема геохимического цикла РЗЭ / Fig. 2. The geochemical cycle of REE

госберегающих компактных люминесцентных ламп и во многих других областях [31] (табл. 3). Для удовлетворения возрастающего спроса с каждым годом увеличивается объём добычи, переработки и производства, что приводит к сдвигу концентраций РЗЭ в глобальном балансе экосистем. Таким образом, концентрации РЗЭ в осадках, осадочных горных породах, почве, воде и органических остатках становятся важными экологическими индикаторами изменений ОС с течением времени.

Геохимический цикл редкоземельных элементов

Схема геохимического цикла, включающего природные и антропогенные факторы миграции РЗЭ, приведена на рисунке 2. Ввиду низкой подвижности РЗЭ в земной коре в породах разных геологических периодов вариации их концентраций незначительны [16]. Осадочные горные породы и осадки, образовавшиеся в результате химического и физического выветривания горных пород, покрывают большую часть океанического дна. Концентрации РЗЭ в них существенно ниже, чем в их материнских породах. Высокие концентрации РЗЭ в сланцах, песчаниках и граувакках отражают присутствие вулканокластического/вулканогенного материала (магматические минералы) в их составе, в то время как низкие концентрации РЗЭ

в хемогенных породах (например, карбонатах) являются результатом низкого содержания РЗЭ в морской воде.

Концентрации РЗЭ в почвах зависят от состава почвообразующих пород, степени выветрелости почвы, содержания органических веществ и глинистых минералов и т. д. [33]. Выветривание и постепенное вымывание РЗЭ частично контролируются почвенными микроорганизмами, а также образованием соединений РЗЭ с органическими веществами почвы, их растворением, миграцией и осаждением. Различные микроорганизмы обладают высокой способностью к биопоглощению ионов РЗЭ, например, Gd^{3+} [34]. Аномально высокие содержания РЗЭ в почвах являются результатом аэральных выбросов тепловых станций, сжигающих уголь, и заводов чёрной металлургии. Повышенные концентрации РЗЭ отмечены в аллювиальных почвах, подверженных гидрогенному загрязнению при сбросе сточных вод промышленных предприятий [1, 2, 35].

Способность растений поглощать РЗЭ из почвы определяется концентрациями почвенных хелатов и внесением минеральных удобрений (например, фосфорных, содержащих повышенные концентрации РЗЭ), а также видовыми особенностями растений. Некоторые папоротники, произрастающие на территориях с большим содержанием РЗЭ, накапливают до 3000 мг/кг лантана, в то время как в хвое

ели обнаруживается менее 0,01 мг/кг этого элемента. Среди сельскохозяйственных видов наиболее высокая накопительная способность отмечается у пшеницы [36].

Максимально допустимые концентрации РЗЭ в пресных поверхностных водах и в озёрных отложениях оценены на уровне от 1,8 до 22 мкг/л и от 1,8 до 18,8 мг/кг соответственно [37]. Основными процессами, влияющими на содержание РЗЭ в природных водах, являются химическое выветривание горных пород и выщелачивание почв. Оба этих процесса могут в значительной степени контролироваться биологическими и микробиологическими факторами [38]. Доминирующими факторами, определяющими распространение РЗЭ в открытом океане, являются боковая адвекция глубоководными массами [39, 40], влияние биогеохимических процессов на вертикальные профили РЗЭ (реминерализация и/или сорбция/десорбция частиц) [41], атмосферное осаждение пыли и аэрозолей, магматические и гидротермальные процессы. Существенное значение имеют процессы, протекающие на границе континент – океан, благодаря которым в морскую воду поступают вещества, влияющие на реакционную способность и, следовательно, фракционирование РЗЭ, например, органические вещества [42, 43]. Антропогенное влияние на содержание РЗЭ в природных водах связано в основном с добычей минеральных руд, а также с промышленными и бытовыми сточными водами [38].

Биофосфаты (кости и зубы ископаемых и современных гидробионтов) являются индикаторами содержания РЗЭ в среде осадконакопления в водной толще, отражающего окислительно-восстановительные, изотопно-геохимические и гидротермальные условия. Это обусловлено тем, что спектры распределения РЗЭ в современных морских биофосфатах и морской воде аналогичны, однако в биофосфатах концентрации РЗЭ в 10^6 – 10^7 раз выше, чем в морской воде [44, 45]. В то же время для ископаемых биофосфатов особую роль в содержании РЗЭ играют геохимические процессы, происходящие во время накопления отмерших остатков и диагенеза [46–49].

В настоящее время происходит активное накопление данных об аккумуляции РЗЭ в организмах животных, что связано с введением в ветеринарную практику новых кормовых добавок на основе лантана, церия и других лантаноидов для улучшения продуктивности и состояния здоровья животных. Кормовые добавки, содержащие

РЗЭ, способствуют увеличению производства молока, яиц и мяса [50].

Сравнительно недавно исследователи начали уделять внимание содержанию РЗЭ в атмосферных аэрозолях. Минеральная пыль может оказывать воздействие на ОС, например, на химический состав морской воды и снега, в результате атмосферного переноса на большие расстояния [8, 51–57]. В настоящее время содержание РЗЭ в различных объектах используют как индикатор антропогенного загрязнения, вызванного широким развитием промышленности и человеческой жизнедеятельностью: выхлопами от автомобилей (внедрение автомобильных каталитических нейтрализаторов [58]), выбросами при сжигании нефти и нефтепереработке [55, 56, 59, 60] и при работе угольных и дизельных электростанций [59, 61], производством и применением удобрений [62] и др.

Методы определения редкоземельных элементов

Для определения концентраций РЗЭ в природных объектах используют различные физико-химические методы: атомная спектроскопия, инструментальный нейтронно-активационный (INAA) и рентгенофлуоресцентный (XRF) анализы. Благодаря широкому развитию методов масс-спектрометрии удалось существенно повысить чувствительность определения РЗЭ во многих природных объектах, которые характеризуются их низкими концентрациями (нг/л, нг/кг). В связи с этим за последние 15 лет значительно возросло количество определений РЗЭ в объектах ОС [4, 8, 63–67]. Обзор публикаций по определению РЗЭ различными методами в разных природных объектах приведён в [68–70].

Помимо традиционных аналитических методов, широко и успешно используются локальные методы определения концентраций РЗЭ. К ним относятся масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой с лазерным испарением (LA-ICP-MS) и масс-спектрометрия вторичных ионов (ионно-зондовый анализ, SIMS), позволяющие определить содержание РЗЭ на уровне мкг/г в геологических, биологических и других твёрдых образцах [71–80].

Заключение

Содержание РЗЭ и соотношения между их концентрациями в природных объектах

являются индикаторами геохимических процессов и позволяют реконструировать окислительно-восстановительные условия, рН среды, изменение фазового состава веществ и другие характеристики природных систем. Растущие масштабы использования РЗЭ в различных областях промышленности приводят к росту их концентраций в объектах ОС и изменениям их природных соотношений, характер которых позволяет делать выводы об источниках воздействия. Несмотря на значительный объём исследований, выполненных в последние годы, ряд задач в области поведения РЗЭ в ОС ещё очень далёк от решения. В частности, не вполне понятны особенности фракционирования РЗЭ растениями и влияние биологических факторов на миграцию РЗЭ между компонентами их биогеохимического цикла.

Работа выполнена в рамках выполнения госзадания ГИИ РАН.

References

- Vodyanitskii Yu.N. Lanthanides in the soil and their effect on plants // *Agrohimiya*. 2012. No. 4. P. 84–96 (in Russian).
- Vodyanitskii Yu.N. Geochemical fractionation of lanthanides in soils and rocks: a review of publications // *Eurasian Soil Science*. 2012. No. 1. P. 56–67 (in Russian).
- Mihajlovic J., Rinklebe J. Rare earth elements in German soils – a review // *Chemosphere*. 2018. V. 205. P. 514–523. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.04.059
- Pourmand A., Prospero J.M., Sharifi A. Geochemical fingerprinting of trans-Atlantic African dust based on radiogenic Sr-Nd-Hf isotopes and rare earth element anomalies // *Geology*. 2014. V. 42. No. 8. P. 675–678. doi: 10.1130/G35624.1
- Osborne A.H., Hathorne E.C., Schijf J., Plancherel Y., Boning P., Frank M. The potential of sedimentary foraminiferal rare earth element patterns to trace water masses in the past // *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2017. V. 18. P. 1–19. doi: 10.1002/2016GC006782
- Crocket K.C., Hill E.J., Abell R., Johnson C., Gary S.F., Brand T., Hathorne E.C. Rare earth element distribution in the NE Atlantic: Evidence for benthic sources, longevity of the seawater signal, and biogeochemical cycling // *Frontiers in Marine Science*. 2018. V. 5. P. 1–22. doi: 10.3389/fmars.2018.00147
- Louis P., Messaoudene A., Jrad H., Abdoul-Hamid B.A., Vignati D.A.L., Pons M.-N. Understanding rare earth elements concentrations, anomalies and fluxes at the river basin scale: The Moselle River (France) as a case study // *Sci. Tot. Env.* 2020. V. 742. Article No. 140619. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.140619
- Morera-Gómez Y., Alonso-Hernández C.M., Widory D., Lasheras E., Santamaría J.M., Elustondo D. Contents, distribution and sources of lanthanoid elements in rural and urban atmospheric particles in Cienfuegos (Cuba) // *Atmospheric Pollution Research*. 2020. V. 11. No. 7. P. 1091–1098. doi: 10.1016/j.apr.2020.04.004
- Nomenclature of inorganic chemistry – IUPAC recommendations / Eds. N.G. Connelly, T. Damhus, R.M. Hartshorn, A.T. Hutton. Cambridge, U.K.: RSC Publishing, 2005. 366 p.
- Dubin A.V. Geochemistry of rare earth elements in the ocean // *Lithology and Mineral Resources*. 2004. V. 39. No. 4. P. 289–307.
- Emslie J. *Elements*. Moskva: Mir, 1993. 256 p. (in Russian).
- Sun S.-S., McDonough W.F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes // *Magmatism in the ocean basins*. Geological Society Special Publication / Eds. A.D. Saunders, M.J. Norry. 1989. No. 42. P. 313–345. doi: 10.1144/GSL.SP.1989.042.01.19
- McDonough W.F., Sun S.-S. The composition of the Earth // *Chemical Geology*. 1995. V. 67. No. 5. P. 1050–1056. doi: 10.1016/0009-2541(94)00140-4
- Gromet L.P., Dymek R.F., Haskin L.A., Korotev R.L. The “North American shale composite”: its compilation, major and trace element characteristics // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1984. V. 48. P. 2469–2482. doi: 10.1016/0016-7037(84)90298-9
- McLennan S.M. Chapter 7. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes // *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements* / Eds. B.R. Lipin, G.A. McKay. Berlin, Boston, 1989. P. 169–200. doi: 10.1515/9781501509032-010
- Condie K.C. Chemical composition and evolution of the upper continental crust: contrasting results from surface samples and shales // *Chem. Geol.* 1993. V. 104. No. 1–4. P. 1–37. doi: 10.1016/0009-2541(93)90140-E
- Davranche M., Pourret O., Gruau G., Dia A., Coz-Bouhnik M.L. Adsorption of REE(III)-humate complexes onto MnO₂: experimental evidence for cerium anomaly and lanthanide tetrad effect suppression // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2005. V. 69. P. 4825–4835. doi: 10.1016/j.gca.2005.06.005
- Tostevin R., Shields G.A., Tarbuck G.M., He T., Clarkso M.O., Wood R.A. Effective use of cerium anomalies as a redox proxy in carbonate-dominated marine settings // *Chemical Geology*. 2016. V. 438. P. 146–162. doi: 10.1016/j.chemgeo.2016.06.027
- Monecke T., Kempe U., Monecke J., Sala M., Wolf D. Tetrad effect in REE distribution patterns: A method quantification with application to rock and mineral samples from granite-related rare metal deposits // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2002. V. 66. P. 1185–1196. doi: 10.1016/S0016-7037(01)00849-3

20. Palme H., O'Neill H.S.C. Cosmochemical estimates of mantle composition // *Treatise on Geochemistry*. V. 2 / Ed. R.W. Carlson. The Mantle and Core, Elsevier-Pergamon, Oxford, 2003. P. 1–38. doi: 10.1016/B978-0-08-095975-7.00201-1
21. Migdisov A., Williams-Jones A.E., Brugger J., Caporuscio F.A. Hydrothermal transport, deposition, and fractionation of the REE: Experimental data and thermodynamic calculations // *Chemical Geology*. 2016. V. 439. P. 13–42. doi: 10.1016/j.chemgeo.2016.06.005
22. Lee S.G., Asahara Y., Tanaka T., Lee S.R., Lee T. Geochemical significance of the Rb-Sr, La-Ce and Sm-Nd isotope systems in A-type rocks with REE tetrad patterns and negative Eu and Ce anomalies: The cretaceous Muamsa and Weolaksan granites, South Korea // *Chemie der Erde*. 2013. V. 73. P. 75–88. doi: 10.1016/j.chemer.2012.11.008
23. Abedini A., Rezaei Azizi M., Calagari A.A., Cheshmehsari M. Rare earth element geochemistry and tetrad effects of the Dalirphosphatic shales, northern Iran // *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, Abhandlungen*. 2017. V. 286. P. 169–188. doi: 10.1127/njgpa/2017/0693
24. Abedini A., Rezaei Azizi M., Calagari A.A. The lanthanide tetrad effect in argillite alteration: An example from the Jizvan district, northern Iran // *Acta Geologica Sinica (English Edition)*. 2018. V. 92. No. 5. P. 1468–1485. doi: 10.1111/1755-6724.13638
25. Rezaei Azizi M., Abedini A., Alipour S., Niroomand S., Sasmaz A., Talaei B. Rare earth element geochemistry and tetrad effects in fluorites: A case study from the Qahr-Abad deposit, Iran // *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, Abhandlungen*. 2017. V. 383. P. 255–273. doi: 10.1127/njgpa/2017/0639
26. Rudnick R.L., Gao S. Composition of the continental crust // *Treatise on Geochemistry* / Eds. H.D. Holland, K.K. Turek. Amsterdam: Elsevier, 2004. V. 3. P. 1–64. doi: 10.1016/B0-08-043751-6/03016-4
27. Wedepohl H.K. The composition of the continental crust // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1995. V. 59. P. 1217–1232. doi: 10.1016/0016-7037(95)00038-2
28. McLennan S.M. Rare earth element geochemistry and the “tetrad effect” // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1994. V. 58. P. 2025–2033. doi: 10.1016/0016-7037(94)90282-8
29. Kawabe I., Ohta A., Ishii S., Tokumura M., Miyauchi K. REE partitioning between Fe-Mn oxyhydroxide precipitates and weakly acid NaCl solutions: convex tetrad effect and fractionation of Y and Sc from heavy lanthanides // *Geochemical Journal*. 1999. V. 33. No. 3. P. 167–180. doi: 10.2343/geochemj.33.167
30. Ohta A., Kawabe I. REE (III) adsorption onto Mn dioxide (δ -MnO₂) and Fe oxyhydroxide: Ce(III) oxidation by δ -MnO₂ // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2001. V. 65. No 5. P. 695–703. doi: 10.1016/S0016-7037(00)00578-0
31. Migaszewski Z.M., Galuszka A. The characteristics, occurrence, and geochemical behavior of rare earth elements in the environment: a review // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2015. V. 45. P. 429–471. doi: 10.1080/10643389.2013.866622
32. Tian L., Chang H., Tang P., Li T., Zhang X., Liu S., He Q., Wang T., Yang J., Bai Y., Vidic R.D., Crittenden J.C., Liu B. Rare earth elements occurrence and economical recovery strategy from shale gas wastewater in the Sichuan basin, China // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2020. V. 8. No. 32. P. 11914–11920. doi: 10.1021/acssuschemeng.0c04971
33. Tyler G. Rare earth elements in soil and plant systems – A review // *Plant Soil*. 2004. V. 267. P. 191–206. doi: 10.1007/s11104-005-4888-2
34. Andres Y., Thouand G., Boualam M., Mergeay M. Factors influencing the biosorption of gadolinium by micro-organisms and its mobilisation from sand // *Appl. Microbiol. Biot.* 2000. V. 54. P. 262–267. doi: 10.1007/s002530000368
35. Dabakh E.V. Rare earth elements in soil of natural and technogenic landscapes of Kirov region // *Theoretical and Applied Ecology*. 2016. No. 3. P. 56–67 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2016-3-056-067
36. Kotelnikova A.D., Rogova O.B., Stolbova V.V. Lanthanides in the soil: entrance, content, influence on plants, genotoxicity (review) // *Pochvovedenie*. 2021. No. 1. P. 100–119 (in Russian). doi: 10.31857/S0032180X21010056
37. Sneller F.E.C., Kalf D.F., Weltje L., Van Wezel A.P. Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for rare earth elements (REEs) // RIVM National Institute of Public Health and the Environment. The Netherlands, 2000. 60 p.
38. Kabata-Pendias A. Trace elements in soils and plants. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2010. 548 p. doi: 10.1201/b10158
39. Hathorne E.C., Stichel T., Brück B., Frank M. Rare earth element distribution in the Atlantic sector of the Southern Ocean: the balance between particle scavenging and vertical supply // *Mar. Chem.* 2015. V. 177. P. 157–171. doi: 10.1016/j.marchem.2015.03.011
40. Zheng X.-Y., Plancherel Y., Saito M.A., Scott P., Henderson G.M. Rare earth elements (REEs) in the tropical South Atlantic and quantitative deconvolution of their non-conservative behaviour // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2016. V. 177. P. 217–237. doi: 10.1016/j.gca.2016.01.018
41. Sholkovitz E.R., Landing W.M., Lewis B.L. Ocean particle chemistry – the fractionation of rare-earth elements between suspended particles and seawater // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1994. V. 58. P. 1567–1579. doi: 10.1016/0016-7037(94)90559-2
42. Jeandel C., Peucker-Ehrenbrink B., Jones M.T., Pearce C.R., Oelkers E.H., Arsouze T. Ocean margins: the missing term in oceanic element budgets? // *Eos Trans. Am. Geophys. Union*. 2011. V. 92. P. 217–218. doi: 10.1029/2011EO260001
43. Schijf J., Christenson E.A., Byrne R.H. YREE scavenging in seawater: a new look at an old model //

Mar. Chem. 2015. V. 177. P. 460–471. doi: 10.1016/j.marchem.2015.06.010

44. Elderfield H., Pagett R. Rare earth elements in ichthyoliths: variations with redox conditions and depositional environment // *Science of the Total Environment* / Ed. J.P. Riley. Amsterdam: Elsevier, 1986. P. 175–197.

45. Grandjean P., Cappetta H., Michard A., Albarède F. The assessment of REE patterns and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios in fish remains // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1987. V. 84. P. 181–196. doi: 10.1016/0012-821X(87)90084-7

46. Reynard B., Balter V. Trace elements and their isotopes in bones and teeth: Diet, environments, diagenesis, and dating of archeological and paleontological samples // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 2014. V. 416. P. 4–16. doi: 10.1016/j.palaeo.2014.07.038

47. Žigaitė Ž., Qvarnström M., Bancroft A., Pérez-Huerta A., Blom H., Ahlberg P.E. Trace and rare earth element compositions of silurian conodonts from the Vesiku Bone Bed: Histological and palaeoenvironmental implications // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology.* 2020. V. 549. Article No. 109449. doi: 10.1016/j.palaeo.2019.109449

48. Bosio G., Gioncada A., Gariboldi K., Bonaccorsi E., Collareta A., Pasero M., Di Celma C., Malinverno E., Urbina M., Bianucci G. Mineralogical and geochemical characterization of fossil bones from a Miocene marine Konservat-Lagerstätte // *Journal of South American Earth Sciences.* 2021. V. 105. Article No. 102924. doi: 10.1016/j.jsames.2020.102924

49. Medici L., Savioli M., Ferretti A., Malferrari D. Zooming in REE and other trace elements on conodonts: does taxonomy guide diagenesis? // *J. Earth Sci.* 2021. V. 32. P. 501–511. doi: 10.1007/s12583-020-1094-3

50. Abdelnour S.A., El-Hack M.E.A., Khafaga A.F., Noreldin A.E., Arif M., Chaudhry M.T., Losacco C., Abdeen A., Abdel-Daim M.M. Impacts of rare earth elements on animal health and production: Highlights of cerium and lanthanum // *Science of the Total Environment.* 2019. V. 672. P. 1021–1032. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.02.270

51. Jacobson A.D. Has the atmospheric supply of dissolved calcite dust to seawater influenced the evolution of marine $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios over the past 2.5 million years? // *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2004. V. 5. No. 12. Article No. Q12002. doi: 10.1029/2004GC000750

52. Ling H.F., Jiang S.Y., Frank M., Zhou H.Y., Zhou F., Lu Z.L., Chen X.M., Jiang Y.H., Ge C.D. Differing controls over the Cenozoic Pb and Nd isotope evolution of deepwater in the central north Pacific Ocean // *Earth and Planetary Science Letters.* 2005. V. 232. No. 3–4. P. 345–361. doi: 10.1016/j.epsl.2004.12.009

53. Wang N.L., Yao T.D., Thompson L.G. Strong negative correlation between dust event frequency and air temperature over the northern Tibetan Plateau reflected by the Malan ice core record // *Ann. Glaciol.* 2006. V. 43. P. 29–33. doi: 10.3189/172756406781812339

54. Vinokurov S.F., Petrenko D.B., Sychkova V.A., Tarasova N.P. REE distribution of snow samples: a sensitive indicator of environment pollution // *Doklady Earth Sciences.* 2014. V. 456. No. 1. P. 602–606.

55. Kulkarni P., Chellam S., Fraser M.P. Lanthanum and lanthanides in atmospheric fine particles and their apportionment to refinery and petrochemical operations in Houston, TX // *Atmospheric Environment.* 2006. V. 40. P. 508–520.

56. Kulkarni P., Chellam S., Fraser M.P. Tracking petroleum refinery emission events using lanthanum and lanthanides as elemental markers for PM_{2.5} // *Environ. Sci. Technol.* 2007. V. 41. P. 6748–6754. doi: 10.1021/es062888i

57. Bozlaker A., Buzcu-Güven B., Fraser M.P., Chellam S. Insights into PM₁₀ sources in Houston, Texas: role of petroleum refineries in enriching lanthanoid metals during episodic emission events // *Atmos. Environ.* 2013. V. 69. P. 109–117. doi: 10.1016/j.atmosenv.2012.11.068

58. Huang X., Olmez I., Aras N.K., Gordon G.E. Emissions of trace elements from motor vehicles: potential marker elements and source composition profile // *Atmos. Environ.* 1994. V. 28. P. 1385–1391. doi: 10.1016/1352-2310(94)90201-1

59. Olmez I., Gordon G.E. Rare earths: atmospheric signatures for oil-fired power plants and refineries // *Science.* 1985. V. 229. No. 4717. P. 966–968.

60. Moreno T., Querol X., Alastuey A., Gibbons W. Identification of FCC refinery atmospheric pollution events using lanthanoid- and vanadium-bearing aerosols // *Atmos. Environ.* 2008. V. 42. P. 7851–7861. doi: 10.1016/j.atmosenv.2008.07.013

61. Kitto M.E., Anderson D.L., Gordon G.E., Olmez I. Rare earth distributions in catalysts and airborne particles // *Environ. Sci. Technol.* 1992. V. 26. P. 1368–1375. doi: 10.1021/es00031a014

62. Wen B., Yuan D., Shan X., Li F., Zhang S. The influence of rare earth element fertilizer application on the distribution and bioaccumulation of rare earth elements in plants under field conditions // *Chem. Speciat. Bioavailab.* 2001. V. 13. P. 39–48. doi: 10.3184/095422901783726825

63. Pourmand A., Dauphas N., Ireland T.J. A novel extraction chromatography and MC-ICP-MS technique for rapid analysis of REE, Sc and Y: Revising CI-chondrite and Post-Archean Australian Shale (PAAS) abundances // *Chemical Geology.* 2012. V. 291. P. 38–54. doi: 10.1016/j.chemgeo.2011.08.011

64. Sindern S. Analysis of rare Earth elements in rock and mineral samples by ICP-MS and LA-ICP-MS // *Physical Sciences Reviews.* 2017. V. 2. No. 2. doi: 10.1515/psr-2016-0066

65. Zybinsky A.M., Kordyukov S.V., Kolotov V.P., Karandashev V.K. Determination of rare-earth and accompanying elements in niobium rare-earth ores by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using model calibration and a mathematical approach for resolving

spectral interferences // *Journal of Analytical Chemistry*. 2019. V. 74. No 3. P. 213–225.

66. Hower J.C., Groppo J.G., Jewell R.B., Wiseman J.D., Duvallet T.Y., Oberlink A.E., Hopps S.D., Morgan T.D., Henke K.R., Joshi P., Preda D.V., Gamliel D.P., Beers T., Schrock M., Distribution of rare earth elements in the pilot-scale processing of fly ashes derived from eastern Kentucky coals: Comparisons of the feed and processed ashes // *Fuel*. 2021. V. 295. Article No. 120562. doi: 10.1016/j.fuel.2021.120562

67. Jally B., Laubie B., Chour Z., Muhr L., Qiu R., Morel J.L., Tang Y., Simonnot M.-O. A new method for recovering rare earth elements from the hyperaccumulating fern *Dicranopteris linearis* from China // *Minerals Engineering*. 2021. V. 166. Article No. 106879. doi: 10.1016/j.mineng.2021.106879

68. Zawisza B., Pytlakowska K., Feist B., Polowniak M., Kita A., Sitko R. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review // *J. Analyt. Atomic Spectrometry*. 2011. V. 26. P. 2373–2390. doi: 10.1039/C1JA10140D

69. Karandashev V.K., Tyutyunnik O.A., Kubrakova I.V. Determination of rare earth elements in geological samples by mass spectrometry and atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma // *Mass-spektrometriya*. 2011. V. 8. No. 4. P. 242–258 (in Russian).

70. Gorbatenko A.A., Revina E.I. A review of instrumental methods for determination of rare earth elements // *Inorg. Mater.* 2015. V. 51. P. 1375–1388. doi: 10.1134/S0020168515140058

71. Pozebon D., Dressler V., Scheffler G.L. Recent applications of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) for biological sample analysis: a follow-up review // *J. Anal. At. Spectrom.* 2017. V. 32. P. 890–919. doi: 10.1039/C7JA00026J

72. Blackburn T., Siman-Tov S., Coble M.A., Stock G.M., Brodsky E.E., Hallet B. Composition and formation age of amorphous silica coating glacially polished surfaces // *Geology*. 2019. V. 47. No. 4. P. 347–350. doi: 10.1130/G45737.1

73. Audétat A., Lowenstern J.B. Melt Inclusions // *Treatise on Geochemistry (Second Edition)* / Eds. H.D. Holland, K.K. Turekian. Elsevier, 2014. P. 143–173. doi: 10.1016/b978-0-08-095975-7.01106-2

74. Tanzi M.C., Farè S., Candiani G. Techniques of analysis // *Foundations of Biomaterials Engineering* / Eds. M.C. Tanzi, S. Farè, G. Candiani. Academic Press, 2019. P. 393–469. doi: 10.1016/B978-0-08-101034-1.00007-4

75. Koch J., Günther D. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry*. Academic Press, 2017. P. 526–532. doi: 10.1016/B978-0-12-803224-4.00024-8

76. Muramoto S., Brison J., Castner D.G. Exploring the surface sensitivity of TOF-secondary ion mass spectrometry by measuring the implantation and sampling depths of Bi_n and C₆₀ ions in organic films // *Anal. Chem.* 2012. V. 84. P. 365–372. doi: 10.1021/ac202713k

77. Schaepe K., Jungnickel H., Heinrich T., Tentschert J., Luch A., Unger W.E.S. Secondary ion mass spectrometry // *Micro and nano technologies, characterization of nanoparticles* / Eds. V.-D. Hodoroaba, W.E.S. Unger, A.G. Shard. Elsevier, 2020. P. 481–509. doi: 10.1016/B978-0-12-814182-3.00025-0

78. Ratner B.D., Castner D.G. Surface properties and surface characterization of biomaterials // *Biomaterials science (Fourth Edition)* / Eds. W.R. Wagner, S.E. Sakiyama-Elbert, G. Zhang, M.J. Yaszemski. Academic Press, 2020. P. 53–75. doi: 10.1016/B978-0-12-816137-1.00006-4

79. Sano Y., Terada K., Fukuoka T. High mass resolution ion microprobe analysis of rare earth elements in silicate glass, apatite and zircon: Lack of matrix dependency // *Chemical Geology*. 2002. V. 184. P. 217–230. doi: 10.1016/S0009-2541(01)00366-7

80. Kolker A., Scott C., Hower J.C., Vazquez J.A., Lopano C.L., Dai S. Distribution of rare earth elements in coal combustion fly ash, determined by SHRIMP-RG ion microprobe // *Int. J. Coal Geology*. 2017. V. 184. P. 1–10. doi: 10.1016/j.coal.2017.10.002