

Pierwiastki ziem rzadkich (REE) w środowiskach powierzchniowych litosfery

Paweł Kwecko¹



Rare Earth Elements (REE) in surface environments of the lithosphere. Prz. Geol., 64: 902–917.

Abstract. In the Polish geochemical literature there is no general discussion of the occurrence and behaviour of REE in surface environments. This text is an attempt to review the world literature concerning the REE occurrence and behaviour mainly in rocks, minerals (primary and secondary) and soils, and during hypergenic and soil-forming processes. The article also presents the atomic structure and properties of REE, their divisions and participation in the biosphere, organic matter and sediments of selected Polish lakes and, additionally, anthropogenic sources. Particular attention is given to primary and secondary REE minerals and their presence in rocks, soils (including soil-forming processes) and hypergenic processes.

The main source of REE is the primary minerals of acid and siliceous igneous rocks and secondary minerals of sedimentary rocks. Among primary minerals the largest quantities of REE are concentrated in heavy minerals (anatase, ilmenite, sphene, rutile and zircon). Basic silicate weathering leads to the formation of secondary clay minerals which, together with iron and manganese oxides and carbonates, are the main sources of REE as secondary minerals.

Keywords: REE, soil, rocks, minerals

W polskiej literaturze geochemicznej jak dotychczas brak jest ogólnego omówienia występowania i zachowania pierwiastków ziem rzadkich (REE) w środowiskach powierzchniowych. Celem artykułu jest przybliżenie najważniejszych zagadnień związanych z zachowaniem i dystrybucją REE w środowiskach powierzchniowych litosfery: skałach, glebach i osadach, podczas procesów hipergenicnych i glebotwórczych, a także w biosferze, materii organicznej i źródłach antropogenicznych. Tekst ten stanowi subiektywny przegląd literatury światowej i na pewno nie wyczerpuje tej tematyki, która w ostatnim czasie, ze względu na doskonalsze metody oznaczania laboratoryjnego oraz coraz większe znaczenie gospodarcze REE, intensywnie się rozwija.

Stosowany powszechnie termin pierwiastki ziem rzadkich – REE (*Rare Earth Elements*) obejmuje grupę 15 pierwiastków (lantan, cer, prazeodym, neodym, promet, samar, europ, gadolin, terb, dysproz, holm, erb, tul, iterb, lutet) określanych jako lantanowce oraz skand i itr, dołączone ze względu na mały promień jonowy, bardzo zbliżony do promienia jonowego Ho (IUAPC, 1970; Henderson, 1984; de Vos & Tarvainen, 2006; Aide & Aide, 2012). Lantan formalnie należy do grupy skandowców, lecz ze względu na cechy fizyczno-chemiczne bliższe lantanowcom zwyczajowo jest do nich zaliczany, a nawet nadaje nazwę całej grupie. Tak więc, wszystkie lantanowce (wraz z La) oraz dwa skandowce (skand i itr) są łącznie określane terminem REE, także ze względu na ich wyodrębnienie jako ziemie (tlenki) z minerałów stosunkowo rzadko występujących w przyrodzie (Brzyska, 1987).

REE należą do grupy IIIb Układu Okresowego Pierwiastków (IUAPC). Często są określane symbolem Ln^{3+} z powodu dominującej trójwartościowej formy kationowej (Aide & Aide, 2012). Mają wyjątkowo zbliżone właściwości chemiczno-fizyczne, a ze względu na bardzo podobne zachowanie w środowisku stanowią relatywnie spójną gru-

pę (Henderson, 1984; Tyler, 2004a; Hu i in., 2006b). Wyjątkiem jest promet (Pr) składający się wyłącznie z krótkotrwałych izotopów promieniotwórczych, które powstają przy reakcjach atomowych (Brzyska, 1996), łatwo ulegający rozpadowi promieniotwórczemu (okres półtrwania 2,62 lat) i praktycznie niespotykany w środowisku naturalnym (Greenwood & Earnshaw, 1984).

Wbrew nazwie rozpowszechnienie pierwiastków ziem rzadkich jest znaczne (wagowo stanowią ok. 0,018% skorupy ziemskiej), a ich średnia zawartość w skorupie ziemskiej jest większa niż cynku, miedzi (Charewicz, 1990), bizmutu, jodu oraz srebra (Brzyska, 1987) i porównywalna z kobaltem i selenem (Pałasz & Czekał, 2000). Nawet najrzadsze REE (europ i lutet) są obecne w większych ilościach niż platynowce (Brzyska, 1987). REE nie występują samodzielnie, lecz najczęściej w postaci mieszanin (głównie izomorficznych) w niewielkich ilościach w minerałach, których rozdzielenie na poszczególne składniki nie jest łatwe technologicznie (Brzyska, 1987, 1996).

PODZIAŁY REE

Stosowane są różne podziały REE (tab. 1), ale najczęściej wyróżnia się dwie grupy :

– LREE (*light rare earth elements*) – lekkie ziemie rzadkie (podgrupa „ceru”) – od La do Gd, do której należą pierwiastki trudniej rozpuszczalne o bardziej zasadowych właściwościach;

– HREE (*hard rare earth elements*) – ciężkie ziemie rzadkie (podgrupa „itru”) – od Tb do Lu oraz Y (spoza grupy lantanowców, ale o podobnych właściwościach) o mniej zasadowych właściwościach i łatwiej rozpuszczalne.

Relatywnie często jest stosowany także podział na trzy grupy:

– LREE (*light rare earth elements*) – lekkie ziemie rzadkie – od La do Pr, a raczej Nd;

¹ Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; pawel.kwecko@pgi.gov.pl.

Tab. 1. Różne systemy podziału REE (wg Charewicza, 1990)
Table 1. Different systems of REE division (after Charewicz, 1990)

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
grupa cerowa / <i>Cerium earths</i>							grupa itrowa / <i>Yttrium earths</i>						
grupa cerowa / <i>Cerium earths</i>							grupa itrowa / <i>Yttrium earths</i>						
grupa cerowa / <i>Cerium earths</i> (LREE)				grupa terbowa / <i>Terbium earths</i> (MREE)				grupa itrowa / <i>Yttrium earths</i> (HREE)					
lekkie / <i>Light</i> (LREE)					ciężkie / <i>Heavy</i> (HREE)								

- MREE (*medium rare earth elements*) – średnie lub środkowe ziemie rzadkie – od Nd do Dy lub Ho;
- HREE (*hard rare earth elements*) – ciężkie ziemie rzadkie – od Dy lub Ho do Lu (Henderson, 1984).

STRUKTURA ATOMOWA I WŁAŚCIWOŚCI REE

Pierwiastki ziem rzadkich w stanie wolnym są srebrzysto-białymi metalami, łatwo matowiejącymi na powietrzu. Posiadają heksagonalną sieć krystaliczną o strukturze typu A3 – o najgęstszym wypełnieniu przestrzeni (z wyjątkiem Sm i Eu – o strukturze typu A2 oraz Yb – o strukturze typu A1) (Brzyska, 1996). Są to metale najczęściej występujące na III stopniu utlenienia, choć mogą osiągać IV stopień. Możliwość występowania na II stopniu utlenienia (Nd, Pm, Sm, Eu, Tm, Yb) i IV (Ce, Pr, Tb, Dy) tłumaczy się różnicami stanu energetycznego. W warunkach powierzchniowych tylko Ce i Eu występują na dwóch stopniach utlenienia (Henderson, 1984). W roztworach wodnych cer może być utleniony do +4, natomiast europ zredukowany do +2. Promienie jonowe tych pierwiastków ulegają wówczas istotnym zmianom (promień Ce zmniejsza się o 15%, a Eu – zwiększa o 17%). Procesy utlenienia Ce³⁺ i redukcji Eu³⁺ są zależne przede wszystkim od warunków redoks środowiska, a stopień utlenienia inny niż +3 powoduje, że pierwiastki te zachowują się w szczególny sposób w stosunku do pozostałych pierwiastków zaliczanych do ziem rzadkich (Liu i in., 1988; Zhong & Mucci, 1995; Wilde & in., 1996). Wyjątkowość i silne podobieństwo chemiczne lantanowców wynika z tej samej struktury elektronowej powłok zewnętrznych, niewielkich różnic promieni atomowych i jonowych oraz dominacji trójwartościowej formy REE w większości minerałów (Greenwood & Earnshaw, 1984).

Lantanowce stanowią unikalną grupę pierwiastków posiadającą w podstawowym stanie konfiguracji elektronowej jednakową budowę zewnętrznej powłoki elektronowej, a dołączane elektrony sukcesywnie wypełniają orbitę 4f, która jest obsadzana kolejno po 5p i 6s (z wyjątkiem: La, Gd i Lu – podpowłoka 5d). Zazwyczaj ze wzrostem liczby atomowej wzrasta liczba elektronów walencyjnych, co powoduje zmianę właściwości chemicznych pierwiastka. Natomiast w przypadku lantanowców wraz ze wzrostem liczby atomowej (od Ce do Lu) przybywa elektronów wewnętrznych („niewalencyjnych”). W konfiguracji elektronowej Ln³⁺ liczba elektronów na orbicie f odpowiada kolejności danego pierwiastka w układzie okresowym (La nie ma elektronów na orbicie f, Ce ma jeden, Pr – dwa, a Lu 14). Konfiguracja Ln³⁺ jest rezultatem usunięcia trzech elektronów z orbitali d, s i f. Elektrony są najtrwalej związane wówczas, gdy poziom 4f jest wypełniony do połowy (7 elektronów) lub całkowicie, dlatego najtrwalszą konfigurację poziomu 4f mają gadolin i lutet (Aide & Aide, 2012), przy czym wpływ elektronów przybywających na

podpowłokę 4f jest słabszy, co powoduje, że energia tej podpowłoki jest nieco niższa niż 5d (Brzyska, 1996).

Przyciąganie elektronów walencyjnych przez jądro zwiększa jego ładunek (od Ce do Lu), ze względu na niepełną osłonę pola elektrycznego orbitalu f oraz jednostkowego wzrostu ładunku jądrowego w trakcie przejścia do większych liczb atomowych. Proces ten powoduje zmniejszanie promieni atomowych i jonowych lantanowców z jednoczesnym wzrostem liczby atomowej, czyli tzw. kontrakcję lantanowców. Chemiczne znaczenie tego procesu objawia się większym powinowactwem do hydrolizy oraz wzrostem stabilności wybranych kompleksów na przejściu od LREE do HREE (Aide & Aide, 2012).

Wraz ze wzrostem liczby atomowej lantanowców od 57 (La) do 71 (Lu) zmniejsza się ich promień jonowy – od 0,1172 do 0,1001 nm (Henderson, 1984) oraz promień atomowy – 0,1877–0,1734 nm (Brzyska, 1996), a wzrasta masa atomowa od 138,91 do 174,97 g/mol (Henderson, 1984; Brzyska, 1996) oraz liczba koordynacyjna od 6 do 11 (Henderson, 1984; Kanazawa & Kamitani, 2006). Promień jonowy REE z regularną koordynacją (*cubic coordination* – CN 8) waha się od 116,0 pm dla La do 97,7 pm dla Lu, natomiast promień jonowy form kationowych REE posiada koordynację ośmiościenną (*octahedral coordination* – CN 6) w zakresie od 103,2 pm (La) do 86,1 pm (Lu) (Aide & Aide, 2012). Promienie jonowe Ln³⁺ są mniejsze od promieni jonowych: K⁺, Rb⁺, Cs⁺ i Ba²⁺, a większe niż: Mn²⁺, Y³⁺, Th⁴⁺ i U⁴⁺ (Greenwood & Earnshaw, 1984; Henderson, 1983). REE należą do pierwiastków litofilnych (Goldschmidt, 1937; Bernat, 1975) i bardziej wykazują preferencje do wiązań jonowych niż kowalencyjnych (Henderson, 1984).

MINERAŁY REE

REE występują w przyrodzie w stanie dużego i nierównomiernego rozproszenia, głównie w utworach magmowych i pomagmowych. Tworzą zarówno własne minerały, jak i domieszki w minerałach innych pierwiastków. Zazwyczaj wchodzi w skład minerałów rzadko występujących w przyrodzie, bardzo trwałych i odpornych na wietrzenie, należących do różnych grup systematycznych (tab. 2). Niedawno w pracy Rydera i Nowak (2015) został przedstawiony szczegółowy przegląd głównych minerałów o wysokich koncentracjach REE, których nagromadzenia są szczególnie istotne pod kątem eksploatacji i wykorzystania w przemyśle.

Znanych jest ponad 200 minerałów zawierających powyżej 0,01% lantanowców (Henderson, 1984; Brzyska, 1987; Charewicz, 1990; Kanazawa & Kamitani, 2006), a tylko kilka ma praktyczne zastosowanie o znaczeniu surowcowym (tab. 3). Do najważniejszych należą monocyty (Ce,La)PO₄ i bastnaesyt (Ce)CO₃F jako główne źródło LREE, które wraz z parisytem (Ce, La)₂Ca(CO₃)₃F₂, stanowią większość zasobów i dostarczają łącznie 85% pro-

Tab. 2. Podział minerałów REE (wg Polańskiego, 1988)
Table 2. Division of REE minerals (after Polański, 1988)

Grupa systematyczna <i>Systematic group</i>	Liczba minerałów <i>Number of minerals</i>	Charakterystyczne pierwiastki towarzyszące <i>Characteristic accompanying elements</i>
Fluorki <i>Fluorides</i>	3	Na, Ca
Tlenki <i>Oxides</i>	18	Nb, Ta, Ti, Zr, U, Th
Węglany <i>Carbonates</i>	7	Mg, Na, Sr, Ca, Ba
Fluorowęglany <i>Fluorocarbonates</i>	6	Ca, Ba
Fosforany <i>Phosphates</i>	6	Na, Sr, Ca, Al
Krzemiany <i>Silicates</i>	20	Ca, Na, Al, B, Sr, Ti, Be, Ba

Tab. 3. Ważniejsze minerały pierwiastków ziem rzadkich (wg Polańskiego & Smulikowskiego, 1969)

Table 3. Major REE minerals (after Polański & Smulikowski, 1969)

Nazwa <i>Name</i>	Wzór chemiczny <i>Chemical formula</i>
Tysonit	(Ce, La)F ₃
Itrofluoryt	(Ca, Y)F _{2-2,33}
Gagarinit	Na ₂ Ca ₂ Y ₃ (F,Cl) ₁₅
Cerianit	(Ce, Th)O ₂
Fergussonit	Y(Nb, Ta)O ₄
Samarskit	(Y, Er) ₄ [(Nb, Ta) ₂ O ₇] ₃
Euksenit	(Y, Er, Ce, ...) (Nb, Ta, Ti) ₂ (O, OH) ₆
Eschynit	(Ce, Th, Ca, ...) (Nb, Ti, Ta) ₂ O ₆
Dawidynt	(Fe ²⁺ , La, Ce, U) (Ti, Fe ³⁺) ₅ O ₁₂
Koddacyt	(Ca, Ce) (Mg, Fe) [CO ₃] ₂
Bastnaesynt	Ce [(CO ₃) F]
Parisynt	CaCe ₂ [(CO ₃) ₃ · F ₂]
Monacynt	CePO ₄
Rabdofan	CePO ₄ · (0-0,5) H ₂ O
Ksenotym	YPO ₄
Gadolinit	Y ₂ FeBe ₂ [(SiO ₄) ₂ · O ₂]
Britholitynt	(Na, Ce, Ca) ₅ [(SiO ₄ , PO ₄) ₃ · F]
Ortynt	(Ca, Ce, La, Na) ₂ (Al, Fe, Mg) ₃ [(SiO ₄) (Si ₂ O ₇) (OH, O)]
Czewkinit	(Ce, La) ₂ Ti ₂ O ₄ [Si ₂ O ₇]
Rinkitynt	Na(Ca, Ce) ₂ (Ti, Ce) [(Si ₂ O ₇) F · O]
Thalenitynt	Y ₂ (Si ₂₇ O)
Steenstrupinynt	Na ₂ Ce (Mn, Ta, Fe, ...) H ₂ [(Si, P) O ₄] ₃

dukcji światowej (Brzyska, 1987). Lokalne znaczenie (głównie jako źródło LREE) ma łoparynt (Ce, Na, Ca)₂ (Ti, Nb)₂O₆, natomiast ksenotym YPO₄ pomimo niewielkiej ilości (1%) stanowi istotne źródło itru i HREE (Paulo, 1999). Rudy związane z bastnaesyntem są wydobywane zaledwie w kilku kopalniach na świecie, jeśli zawierają 1,5–6,0% tlenków REE, a rudy kompleksowe Ti-Zr (-REE) – w wielu kopalniach piasków plażowych, gdy zawierają 0,03–1,0% monacyntu (Paulo, 1999; Orris & Grauch, 2002). Pierwiastki ziem rzadkich są także pozyskiwane jako produkt uboczny przy chemicznym przetwarzaniu rud: apatytowych, pirochlorowych, zwanneryntowych i fosforyntów, a specyficzną kopaliny są zwietrzeliny ilaste w południowych Chinach (Paulo, 1999).

Zawartość REE w minerałach (pierwotnych i wtórnych) ulegających procesom hipergenicznym znajduje odzwierciedlenie w dystrybucji REE w środowiskach powierzchniowych Ziemi. Rozpuszczanie minerałów pierwotnych uwalnia REE, które przechodząc do roztworów, migrują w profilu wietrzeniowym zgodnie z ich względną rozpuszczalnością i mobilnością. W trakcie migracji następuje zatrzymywanie tych pierwiastków w minerałach wtórnych (głównie ilastych oraz węglanach, a także tlenkach manganu i żelaza), one z kolei mogą zostać wtórnie rozpuszczone. W strefie glebowej migracje REE są powodowane zarówno przez procesy biologiczne, jak i fizyczne (Laveuf & Cornu, 2009).

Minerały pierwotne

W powierzchniowej strefie skorupy ziemskiej z ponad 200 różnych minerałów „REE-nośnych”, tylko kilka wyróżnia się wysoką zawartością REE, a większość z nich charakteryzują niewielkie zawartości REE (Laveuf & Cornu, 2009).

Minerały pierwotne są głównym źródłem pierwiastków ziem rzadkich rozpraszanych podczas procesów wietrzenia. Selektowne uwalnianie REE następuje w wyniku wietrzenia krzemianów (hornblenda, epidot, feldspar czy mika), fosforanów (apatyt) oraz minerałów zasobnych w REE (allanit, monacynt) (Öhlander i in., 1996). W minerałach skałotwórczych REE występują zwykle w postaci trójwartościowych kationów.

Wysoką zawartością REE wyróżniają się minerały ciężkie i fosforany. W pierwszych z nich (anataz, ilmenit, tytanit, rutyl oraz cyrkon) skupiają się największe ilości REE, z dominacją LREE (Braun i in., 1990; Walter, 1991; Braun i in., 1998; Aubert i in., 2001; Aide & Pavich, 2002; Takahashi i in., 2003; Kanazawa & Kamitani, 2006). Odporne na wietrzenie minerały ciężkie (i cerianit), pomimo relatywnie małych zawartości REE, mogą generować „pasywne” anomalie dodatnie, podczas gdy minerały ulegające stopniowemu procesowi wietrzenia uruchamiają znaczne ilości poszczególnych REE (Braun i in., 1990; Boulangé & Colin, 1994; Koppi i in., 1996; Taunton i in., 2000).

Typowe fosforany skupiają zawartości REE rzędu grama na kg (Henderson, 1984; Hughes i in., 1991; Iqdari, 1992; Frietsch & Perdahl, 1995; Taunton i in., 2000; Aide & Pavich, 2002; Tyler, 2004a), a wielkość tej koncentracji zależy od ich genezy oraz źródła (Iqdari, 1992; Picard i in., 2002). Zazwyczaj fosforany są zasobniejsze w LREE niż HRRE (Henderson, 1984; Hughes i in., 1991; Walter, 1991; Iqdari, 1992; Condie i in., 1995; Frietsch & Perdahl, 1995; Taunton i in., 2000; Aide & Pavich, 2002), natomiast wzbogacenie w MREE jest obserwowane sporadycznie (Watson & Green, 1981; Henderson, 1984; Hughes i in., 1991; Walter, 1991; Grandjeanlecuyer i in., 1993; Byrne i in., 1996; Compton i in., 2003). Dla większości fosforanów jest notowana negatywna anomalia Ce (Bernat, 1975; Bonnot-Courtois, 1981; Henderson, 1984; Iqdari, 1992; Grandjeanlecuyer i in., 1993; Gnandi & Tobschall, 2003).

Wśród minerałów o małej zawartości REE można wyróżnić dwie kategorie: pierwotne minerały krzemianowe i węglany macierzyste.

Pierwotne minerały krzemianowe w kategorii minerałów „REE-nośnych” stanowią bardzo różnorodną grupę o ich znacznym zróżnicowaniu i frakcjonowaniu. W większości minerałów krzemianowych (granat, hornblenda czy

ortopiroksen) dominują HREE, natomiast w pozostałych (tytanit i plagioklasy) – LREE (Kanazawa & Kamitani, 2006).

Najpowszechniejszy minerał krzemianowy – kwarc, charakteryzuje się bardzo niską zawartością REE, a czasami ich nie zawiera (Compton i in., 2003), natomiast jego obecność powoduje efekt „względnej rozcieńczenia” ziem rzadkich (McLennan, 1989; Rollinson, 1993; Condie i in., 1995; Tanaka i in., 2007). Skutkuje to niższymi zawartościami REE w skałach gruboklastycznych, w porównaniu ze skałami ilastymi (Fleet, 1984; Cullers i in., 1988; Cullers i in., 1997, Condie i in., 1995). Pierwotne minerały krzemianowe wietrzeją w odwrotnej kolejności do ich krystalizacji z roztworu, zgodnie z klasyfikacją Goldicha (1938). Granat jest relatywnie wzbogacony w HREE (Walter, 1991), a alanit (z grupy epidotu) może zawierać więcej niż 20% REE (Braun i in., 1993; Ercit, 2002), głównie LREE (Pan i in., 1994; Tyler, 2004a).

W pierwotnych minerałach krzemianowych anomalia Eu jest mocno zróżnicowana (Condie i in., 1995). Skalenie są jedynymi pierwotnymi minerałami krzemianowymi, które systematycznie wykazują dodatnią anomalię Eu (Chase i in., 1963; Towell i in., 1969; Henderson, 1984; Aubert i in., 2001; Compton i in., 2003; Galán i in., 2007), w przeciwieństwie do innych krzemianów (hornblenda, augit, biotyt czy klinopiroksen), krystalizujących razem z nimi, o ujemnej anomalii Eu (Chase i in., 1963; Philpotts, 1970). Ciekawym przypadkiem są tyszczki wykazujące zarówno anomalię dodatnią, jak i ujemną Eu (Chase i in., 1963; Philpotts, 1970) oraz tytanit z niewielką ujemną anomalią Eu (Gromet & Silver, 1983; Condie i in., 1995).

Węgłany macierzyste posiadają zazwyczaj niskie zawartości REE (Bonnot-Courtois, 1981; Reeder & America, 1983; Henderson, 1984) i działają jak „rozcieńczalnik” (Bernat, 1975), oprócz minerałów pochodzących z roztworów hydrotermalnych lub z magmy węglanowej (Christie i in., 1998; Kanazawa & Kamitani, 2006). Zbliżona liczba koordynacyjna oraz promień jonowy węglanów pierwotnych do REE (Haskin & Gehl, 1962; Reeder & America, 1983; Henderson, 1984) powoduje wzbogacenie w LREE (kosztem HREE), ujemną anomalię Ce oraz brak anomalii Eu (Christie i in., 1998; Kanazawa & Kamitani, 2006). Węgłany macierzyste, które ulegały diagenezie, mogą wykazywać wzbogacenie w MREE (Lécuyer i in., 1998; Picard i in., 2002). Podczas procesów wietrzeniowo-glebotwórczych tych węglanów duże ich objętości są rozpuszczane, czego rezultatem są rejestrowane istotne straty REE, widoczne w obliczeniach bilansu masy w profilu wietrzeniowym (Laveuf i in., 2008).

Minerały wtórne

Minerały wtórne to głównie minerały ilaste, tlenki żelaza i manganu oraz węglany. Wietrzenie krzemianów podstawowych prowadzi do formowania wtórnych minerałów ilastych (Duchaufour, 1972; Sposito, 1989), które są zasobne w REE (Roaldset, 1975; Henderson, 1984; Li i in., 2006), stanowią nowe ich nośniki w glebie i profilu wietrzeniowym (Condie i in., 1995; Öhlander i in., 1996; Gnandi & Tobschall, 2003; Papoulis i in., 2004; Galán i in., 2007), częściowo kontrolując zawartości pierwiastków ziem rzadkich w glebach (Bonnot-Courtois, 1981; Walter, 1991; Xing & Dudas, 1993; Ran & Liu, 1999). Minerały ilaste mogą wiązać REE na trzy sposoby: wewnątrz sieci krystalicznej (głównie na pozycjach oktaedralnych), w przestrzeniach międzypakietowych oraz zaadsorbowanie na ich powierzchniach (Uysal & Golding, 2003). Relatywnie duże promienie jonowe REE (z wyjątkiem Ce) znacznie utrudniają ich podstawienia w ośmiościennych (a tym bardziej czworocściennych) sieciach krystalicznych minerałów ilastych (Nesbitt, 1979; Duddy, 1980; Bonnot-Courtois, 1981; Braun i in., 1993).

W minerałach ilastych pierwiatki ziem rzadkich mogą zastępować metale alkaliczne i metale ziem alkalicznych (Mosser, 1980), skupiać się na powierzchni blaszek (Wan & Liu, 2005) lub w przestrzeniach międzywarstwowych (Coppin, 2002). Dominująca trójwartościowość REE powoduje silniejszą i szybszą kinetycznie (Beall i in., 1979; Aja, 1998; Coppin, 2002) adsorpcję REE w sieciach krystalicznych minerałów ilastych (Roaldset, 1975). Struktura i właściwości minerałów ilastych umożliwiają i regulują włączanie REE w ich strukturę (Bonnot-Courtois, 1981). Wartość pH oraz siła jonowa determinują charakter adsorpcji, a także ilość REE adsorbowanych na minerałach ilastych (Laufer i in., 1984; Aja, 1998; Coppin, 2002; Wan & Liu, 2005). Przy niskim pH i małej sile jonowej adsorpcja REE odbywa się na zewnętrznej powierzchni kompleksów – powierzchni podstawowe (słaba sorpcja fizyczna związana ze stałym ładunkiem strukturalnym), natomiast przy wysokim pH – wewnątrz struktury kompleksów (w miejscach amfoterycznych) oraz krawędziach cząstek (silna sorpcja chemiczna, zależna od ładunku pH). Zazwyczaj adsorpcja REE wzrasta wraz ze wzrostem pH (Aja, 1998; Coppin, 2002), natomiast desorpcja REE z minerałów ilastych, także zależna od wartości pH (Ran & Liu, 1992; Wen i in., 2002), przebiega w bardziej ograniczonym zakresie i jest relatywnie powolna (Bonnot-Courtois, 1981; Laufer i in., 1984). Ze względu na te właściwości różne rodzaje skał ilastych wykazują zróżnicowany skład REE (Cullers i in., 1975; Coppin, 2002; Compton i in., 2003; Wan & Liu, 2005).

Najwyższą zawartość REE wykazuje chloryt, natomiast dla smektytu i montmorillonitu wartości te są już niewielkie. Chloryt jest wzbogacony w MREE, w porównaniu do LREE i HREE. Smektyt i chloryt zawierają HREE (w porównaniu do LREE), natomiast illit i wermikulit – w LREE. Chloryt, illit i wermikulit wykazują ujemną anomalię Ce, natomiast smektyt dodatnią. W glebach wiązanie i frakcjonowanie REE przez minerały ilaste zależy przede wszystkim od składu macierzystej skały ilastej. To wyjaśnia pozorne sprzeczności oznaczeń opisywanych w literaturze dla nieokreślonej mieszanki minerałów ilastych, które są wzbogacone w HREE (np. Bonnot-Courtois, 1981; Coppin, 2002) lub w LREE (np. Ran & Liu, 1992; Li i in., 2006; Galán i in., 2007).

Tlenki żelaza i manganu są stosunkowo zasobne w REE (Rankin & Childs, 1976; Walter, 1991; Palumbo i in., 2001), a ich ilość zależy głównie od rodzaju zwietrzliny (Li i in., 1998; Wang i in., 2001; Zhang & Shan, 2001) oraz głębokości (Land i in., 1999; Yan i in., 1999; Steinmann & Stille, 1997; Land i in., 1999; Yan i in., 1999). Wietrzenie minerałów pierwotnych uwalnia jony Fe^{2+} oraz Mn^{2+} do roztworów glebowych i powoduje ponowne wytrącanie tlenków Fe i Mn (Sposito, 1989). Tlenki te mogą wychwytywać REE poprzez: adsorpcję, tworzenie kompleksów powierzchniowych, współstrącanie, wymianę jonową oraz włączanie w strukturę wewnętrzną (Courtois, 1974; Chao &

Theobald, 1976; Cao i in., 2001). Różnica wielkości promieni jonowych między REE a Fe i Mn powoduje, że:

- REE mogą być trudniej zastępowane przez Fe i Mn w strukturze tlenków Fe i Mn (Braun i in., 1993);
- REE, jak i inne pierwiastki śladowe, utrudniają krystalizację tlenków Fe i Mn (Cornell & Giovanoli, 1987);
- tlenki Fe często wypierają REE podczas procesu wzrostu i krystalizacji (Courtois, 1974).

Włączanie REE w strukturę tlenków Fe-Mn jest ograniczone, a proces sorpcji jest najważniejszym mechanizmem wychwytywania REE w tych tlenkach, przy czym ich ładunek zerowy (*point of zero charge* – PZC) ma znaczny wpływ na to wychwytywanie (Laveuf & Cornu, 2009). PZC tlenków Fe-Mn tworzy szereg: tlenki Mn (birnezyt lub vernadyt ok. 2) > tlenki Fe (np. goetyt, lepidokrokit, hematyt – ok. 5,3–6,5) > amorficzne tlenki Fe (feryt, ok. 5,3–8,8) (Parks, 1965; Schwertmann & Fechter, 1982; Goldberg i in., 1996; Appel i in., 2003). Dlatego w zależności od wartości pH gleby, tlenki Mn są bardziej podatne na posiadanie znacznego resztkowego ładunku ujemnego (*negative residual charge*), wykazują wyższą pojemność (Piper, 1974; Elderfield & Greaves, 1981; Walter, 1991) oraz szybszą sorpcję kinetyczną REE niż tlenki Fe (Koepenastrop & De Carlo, 1992). Frakcjonowanie na LREE, MREE i HREE w tlenkach Fe-Mn jest przedmiotem wielu badań (Land i in., 1999). Niektóre tlenki są wzbogacone w HREE (Elderfield & Greaves, 1981; Marker & de Oliveira, 1994; Huang & Wang, 2004) ze względu na liczbę koordynacyjną i elektroujemność (Henderson, 1984), podczas gdy inne zawierają LREE (Courtois, 1974; Bernat, 1975; Koepenastrop & Decarlo, 1993), a tylko w nielicznych przypadkach można zaobserwować wzbogacenie w MREE (Laveuf & Cornu, 2009).

Anomalia Eu w tlenkach Fe-Mn jest bardzo słaba, pozytywna lub negatywna (Bernat, 1975; Addy, 1979), bez wyraźnego związku z zawartością Fe (Philpotts, 1970). Natomiast wszystkie gleby zawierające tlenki Fe-Mn (amorficzne czy krystaliczne) w postaci naskorupień (*nodules*) czy kongrecji wykazują pozytywną anomalię Ce (Rankin & Childs, 1976; Xing & Dudas, 1993; Steinmann & Stille, 1997; Land i in., 1999; Yan i in., 1999; Coelho & Vidal-Torrado, 2000; Marques, 2000; Palumbo i in., 2001; Ma i in., 2002; Compton i in., 2003; Huang & Wang, 2004). Tlenki te mają szczególną zdolność wychwytywania Ce, czego przykładem jest ponad 70% jego wiązanie w strefie utleniania w profilu laterytowym (Ma i in., 2002).

Szeroko rozumiana grupa amorficznych tlenków Fe-Mn powstałych na drodze ekstrakcji nie wykazuje znaczącego frakcjonowania LREE/HREE, lecz wzbogacenie w MREE (Steinmann & Stille, 1997; Land i in., 1999; Yan i in., 1999). Konsekwencją zawartości REE jest na ogół wyższa liczba amorficznych tlenków Fe i Mn w stosunku do postaci krystalicznej (Courtois, 1974; Land i in., 1999; Yan i in., 1999; Compton i in., 2003). LREE są łatwiej i znacznie szybciej adsorbowane przez tlenki Mn (de Baar i in., 1988), zwłaszcza ze wzrostem pH roztworu (Fendorf & Fendorf, 1996; Ohta & Kawabe, 2001). Wzbogacenie w MREE występuje szczególnie w mieszaninie tlenków Fe-Mn, powstałych przy pH >5 w roztworach o niskim zasoleniu z zawartością kwasów organicznych (Bau, 1999; Ohta & Kawabe, 2001; Davranche i in., 2004; Pourret i in., 2007a).

Dla minerałów węglanowych zawartość REE jest sumą: REE w wodorotlenkach Fe-Mn pokrywających te

minerały, REE zamkniętych w strukturze krystalicznej oraz REE zaadsorbowanych na powierzchniach minerałów węglanowych, przy czym węglany w środowisku diagenetycznym zawierają REE wyłącznie w dwóch ostatnich postaciach (Liu i in., 1988). W czasie wzrostu kryształu kalcytu REE są adsorbowane na powierzchni kryształu i w miarę jego wzrostu ulegają zamknięciu w sieci krystalicznej (w miejscach defektów sieci), podstawiając Ca (Zhong & Mucci 1995). Taki mechanizm wzrostu kryształu może powodować frakcjonowanie REE przy ich włączaniu do sieci krystalicznej kalcytu (Paquette & Reeder, 1995). MREE, a zwłaszcza Nd, Sm i Eu (o promieniu jonowym najbardziej zbliżonym do Ca²⁺), najłatwiej podstawiają Ca²⁺ w strukturze kalcytu i to te pierwiastki są włączane najczęściej w sieć krystaliczną autigenicznych minerałów węglanowych (Fleet, 1984; Palmer, 1985; Wright i in., 1987; Zhong & Mucci, 1995; Felitsyn & Morad, 2002).

REE W SKAŁACH

Zawartości pierwiastków ziem rzadkich w skałach odpowiadają regule parzystości Oddona-Harkinsa, która zakłada, że pierwiastki o parzystej liczbie atomowej występują w wyższym stężeniu, niż sąsiadujące o nieparzystej liczbie atomowej. Zasada ta dotyczy przede wszystkim dystrybucji pierwiastków we wszechświecie, w przypadku lantanowców jest najbardziej wyraźna, a obserwowane zawartości w chondrycie, wzorcach skał osadowych (PAAS – *Post-Archean Australian Shale*, NASC – *The North American shale composite*), czy innych zespołach skał macierzystych potwierdzają tę regułę (Aide & Aide, 2012). Prawdopodobnie we wzajemnych proporcjach tych pierwiastków jest zachowana zarówno w glebach, jak i węglach, w których średnie zawartości maleją stopniowo od 11,5 mg/kg (Ce) do 0,07 mg/kg (Lu) (Kabata-Pendias & Pendias, 1999). Zakres zawartości REE w skałach jest bardzo szeroki i zależy głównie od ich składu mineralnego, struktury i tekstury (tab. 4).

Zawartości REE w skałach mają zakres: 0,1–250,0 mg/kg danego pierwiastka, co potwierdza relatywnie umiarkowane zakresy stężeń REE w porównaniu z wieloma innymi pierwiastkami śladowymi. Zdecydowanie najbardziej zasobne w REE są kwaśne skały magmowe, a typowe riolity i granity mają większe zawartości REE niż bazalty i perydotyty (z przewagą LREE nad HREE). Geochemia REE (poza Eu) w granitoidach jest zasadniczo kontrolowana przez zachowanie minerałów akcesorycznych, których zawartość i skład zmienia się wraz z obecnością Al w skale (Bea, 1996). Nagromadzenia lantanowców o znaczeniu praktycznym są związane ze skałami magmowymi typu alkalicznego lub alkaliczno-ultrazasadowego – karbonatytami (Ryka & Maliszewska, 1991). Skały osadowe są zdecydowanie mniej zasobne w REE (maksymalnie do 90 mg/kg danego pierwiastka), z najwyższymi zawartościami w skałach ilastych i łupkach, następnie piaskowcach, i najniższymi w skałach węglanowych (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). Z powodu słabej rozpuszczalności REE w wodach rzecznych i morskich, ich zawartość w skałach klastycznych zależy przede wszystkim od składu materiału okrucuchowego i jego pochodzenia (McLennan i in., 1983; McLennan, 1989).

Większość kontynentalnych monzo- i sjenogranitów posiada małą ujemną anomalię Eu i przewagę LREE nad HREE (Henderson, 1984). W skałach magmowych i osa-

Tab. 4. Średnia zawartość pierwiastków ziem rzadkich w skałach (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007)**Table. 4.** The average content of rare earth elements in the rocks (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007)

Pierwiastek Element	Skały magmowe (mg/kg) <i>Igneous rocks (mg/kg)</i>		Skały osadowe (mg/kg) <i>Sedimentary rocks (mg/kg)</i>		
	Maficzne <i>Mafic</i>	Kwaśne <i>Acidic</i>	Ilaste <i>Clayey</i>	Piaskowce <i>Sandstone</i>	Wapienie <i>Limestone</i>
La	2–70	30–150	30–90	17–40	4–10
Ce	4–60	80–250	3–90	25–80	7–20
Pr	1–15	6–30	6–10	4–9	1,0–2,5
Nd	2–30	18–80	18–35	16–48	5–9
Sm	0,1–1,7	6–11	5–7	4–10	1–2
Eu	0,01–4,00	1–2	1–2	0,7–2,0	0,2–0,4
Gd	0,1–8,0	4–10	5,0–7,5	3–10	1,3–2,7
Tb	0,1–1,2	1,00–1,25	0,9–1,1	1,6–2,0	0,2–0,4
Dy	0,05–7,00	5–8	4–6	2,6–7,2	0,8–2,0
Ho	0,1–1,5	1,3–2,0	1,0–1,8	0,05–2,00	0,2–0,3
Er	0,1–1,0	3,4–0,7	2,5–4,0	1,5–6,0	0,4–1,7
Tm	0,1–0,6	0,3–0,7	0,2–0,6	0,3	0,03–0,2
Yb	0,1–3,5	3,0–4,5	2,2–4,0	1,2–4,4	0,3–1,6
Lu	0,1–0,6	0,5–1,2	0,2–0,7	0,8–1,2	0,03–0,2

dowych przeważa zazwyczaj zawartość LREE w stosunku do HREE (Aide & Aide, 2012), natomiast w skałach osadowych zawartość REE rośnie wraz z zawartością minerałów ilastych, a maleje z zawartością kwarcu. Według tej zasady spada również stosunek LREE/HREE (Fleet, 1984).

REE W PROCESACH HIPERGENICZNYCH

Procesy wietrzenia odgrywają kluczową rolę w dystrybucji pierwiastków ziem rzadkich w środowiskach powierzchniowych. Uruchomienie REE podczas tego zjawiska jest funkcją: składu mineralnego, jego stabilności oraz natury fazy pierwotnej tego składu, indywidualnych właściwości poszczególnych pierwiastków ziem rzadkich w roztworze (Nesbitt, 1979; Braun i in., 1990; Walter, 1991; Marker & de Oliveira, 1994; Condie i in., 1995; Braun i in., 1998; Panahi i in., 2000; Tyler, 2004b) oraz stopnia zwietrzenia (Walter, 1991; Huang & Gong, 2001).

Procesy wietrzenia powodują także wewnętrzne frakcjonowanie REE (w niewielkim stopniu wpływając na zachowanie całej grupy) wg: właściwości i względnej zawartości pierwotnych minerałów źródłowych, warunków wietrzeniowych (intensywność, pH, kompleksy w roztworze glebowym), postaci krystalograficznej i zawartości względnej formowanych minerałów wtórnych (Laveuf & Cornu, 2009).

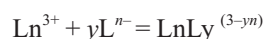
W profilu wietrzeniowym skład fazy ciekłej determinuje różny transport REE (Ling & Liu, 2002). Wietrzące skały preferencyjnie uwalniają HREE do roztworu, gdzie tworzą one silniejsze kompleksy z ligandami niż LREE (Elderfield i in., 1990). Ponieważ energia rozpuszczania (*energy of desolvation*) jest funkcją liczby atomowej, HREE znacznie łatwiej uwalniają cząsteczki wody ze swych form uwodnionych niż LREE (Coppin, 2002). W efekcie powoduje to łatwiejsze tworzenie kompleksów przez HREE (niż LREE), czego skutkiem jest bardziej powszechne występowanie LREE w postaci wolnych rod-

ników (Cantrell & Byrne, 1987; Walter, 1991). Proces ten prowadzi do łatwiejszego ługowania HREE podczas wietrzenia (Ma i in., 2002). Jednocześnie przy wartościach pH <6 REE powinny występować głównie jako wolne jony (Turner i in., 1981; Wood, 1990; Smedley, 1991), a w takich warunkach zdolność tworzenia kompleksów jest mniej powszechna.

Rozpuszczalność wodorotlenków REE regularnie spada od La do Lu (od $K_s = 1,0 \cdot 10^{-19}$ do $K_s = 2,5 \cdot 10^{-24}$ mol/dm³, przy temperaturze 25°C) (Latimer, 1938), tak więc LREE są bardziej rozpuszczalne niż HREE (Laveuf & Cornu, 2009). Procesy adsorpcji/desorpcji mają również wpływ na redystrybucję REE, a w nawiązaniu do kontrakcji lantanowej HREE są bardziej adsorbowane niż LREE w tym samym trójwartościowym stanie (Goldschmidt, 1958).

Zagadnienie hydrolizy Ln³⁺ było intensywnie badane (Tertre i in., 2005, 2006, 2008; Klungness & Byrne 2000; Hummel i in., 2008), a całą grupę dobrze reprezentuje Eu³⁺, ponieważ hydroliza dowolnego Ln³⁺ jest podobna do Eu³⁺ (przy założeniu wzrostu relatywnej stabilności hydrolitycznej REE wraz ze wzrostem liczby atomowej) (Aide & Aide, 2012). Efektem hydrolizy Eu³⁺ jest: Eu(OH)²⁺, Eu(OH)³ oraz Eu(OH)⁴⁻, a forma Eu³⁺ jest dominującą w kwaśnym i prawie neutralnym środowisku, natomiast Eu(OH)²⁺, Eu(OH)³ oraz Eu(OH)⁴⁻ dominują w zasadowych i silnie zasadowych środowiskach (Hummel i in., 2008). Kwasy organiczne są głównym czynnikiem wietrzeniowym, a dodatkowo wiążą REE migrujące pomiędzy horyzontami (Nagao i in., 1998; Pourret i in., 2007a).

Tworzenie kompleksów REE wymaga koordynacji głównie z anionami i zazwyczaj wyraża się wzorem:



gdzie:

Lⁿ⁻ nieorganicznym ligand z n ładunkiem jonowym
y – stechiometryczny współczynnik.

Typowe nieorganiczne kompleksy Ln³⁺ zawierają: NO₃⁻, Cl⁻, F⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻ oraz HPO₄²⁻ (Aide & Aide, 2012).

Badania masywu granitowego Řičany (w Czechach) wskazują, że REE są uruchamiane podczas procesów wietrzenia i pedogenezy, ale nie mają one istotnego wpływu na frakcjonowanie tych pierwiastków. Stosunek Sm/Nd jest praktycznie stały w próbkach gleby i skalnego materiału macierzystego. Większa część REE i Y podczas wietrzenia jest włączana do faz wtórnych, tj. minerałów ilastych (kaolinit, illit), a ich mobilna część jest transportowana głównie z powierzchni (poziom A) do głębszych poziomów glebowych przez wody gruntowe, a finalnie do cieków (Minarik i in., 1998).

Znaczącym źródłem REE w glebach jest wietrzenie fosforanów i nawet mała ich ilość może znacząco wpłynąć na zawartość pierwiastków ziem rzadkich (Bonnot-Courtois, 1981; Papoulis i in., 2004; Galán i in., 2007), a wytrącanie z fosforanów w istotnym stopniu wpływa na ograniczenie ich ruchliwości w osadach i glebach (Banfield & Eggleton 1989). REE są uwalniane podczas wietrzenia pierwotnych fosforanów (alanit, monacyt, apatyt) i strącane w postaci fosforanów „niemobilnych” – florencyt, rabdofan, ksenotym (Jonasson i in., 1988; Banfield & Eggleton, 1989; Braun i in., 1993; Braun & Pagel, 1994). Brak

Tab. 5. Powszechne minerały będące nośnikami REE i ich podstawienia (Clark, 1983)**Table 5.** The common REE carrier minerals and their substitutions (Clark, 1983)

Mineral <i>Mineral</i>	Wzór <i>Formula</i>	Najczęstsze podstawienia <i>Most frequent substitutions</i>
Fluoryt <i>Fluorite</i>	CaF ₂	Y i Ce za Ca <i>Y and Ce for Ca</i>
Allanit <i>Allanite</i>	(Ce,Ca,Y) ₂ (Al,Fe ²⁺ ,Fe ³⁺) ₃ (SO ₄) ₃ OH	brak danych <i>No data</i>
Tytanit <i>Titanite</i>	CaTiSiO ₅	Y i REE za Ca <i>Y and REE for Ca</i>
Cyrkon <i>Zircon</i>	ZrSiO ₄	Y i HREE za Zr <i>Y and HREE for Zr</i>
Apatyt <i>Apatite</i>	A ₅ (XO ₄) ₃ (F,OH, Cl); A = Ca,Be,Ce,Pb	Y i REE za Ca <i>Y and REE for Ca</i>
Monacyt <i>Monazite</i>	(CeLa)PO ₄	brak danych <i>No data</i>
Ksenotym <i>Xenotime</i>	YPO ₄	REE za Y <i>REE for Y</i>
Rhabdofan <i>Rhabdophane</i>	(Ce, La)PO ₄	REE za La <i>REE for La</i>
Bastnäsynt <i>Bastnäsite</i>	Ce (CO ₃)F	brak danych <i>No data</i>

anomalię Ce (Braun i in., 1990; Taunton i in., 2000) jest tłumaczony kontrolą rozpuszczania Ce w glebie przez obecność CePO₄ (Diatloff i in., 1996; Tyler, 2004b). Badania laboratoryjne pokazują, że REE mogą być włączane w strukturę apatytu (Watson & Green, 1981; Iqdar, 1992), który częściowo kontroluje ich frakcjonowanie w roztworze glebowym, choć w silnie zwietrzałym materiale fosforany wtórne się ulatniają (Taunton i in., 2000). Podczas wietrzenia (pierwszego stopnia) skały macierzystej o wysokiej zawartości fosforanów (dotyczy głównie skał osadowych) to właśnie fosforany kontrolują dystrybucję pierwiastków ziem rzadkich w powstającej glebie (Zapata & Roy, 2004).

Stopień mobilności poszczególnych REE oraz relacje ilościowe LREE/HREE podczas wietrzenia (Walter, 1991) są dyskusyjne (Laveuf & Cornu, 2009). Interpretacje mobilności są często oparte tylko na stężeniu REE, nie bierze się pod uwagę zmian objętości wietrzonego materiału rodzimego. Niewiele prac porusza zagadnienie bilansu masy w relacji zmian objętości (Brimhall & Dietrich, 1987) i tylko nieliczni autorzy próbują opisać to zagadnienie (Braun i in., 1993; Laveuf i in., 2008). W trakcie procesów wietrzenia REE mogą być zatrzymane lub uruchomione w jego produktach (głównie glebach) jako:

- związane w minerałach pierwotnych odpornych na wietrzenie,
- włączone w nowo powstałe formy amorficzne i krystaliczne,
- adsorbowane przez frakcje ilastą (Minarik i in., 1998).

Badania wykonane w profilach glebowych z obszaru Polski potwierdzają mobilność REE wywołaną procesami wietrzenia. Szacuje się, że w okresie ok. 8,7 tys. lat (od ostatniego zlodowacenia) z gleb wytworzonych na łąkach połodowych w procesach wietrzenia zostało wyługowane do 84% zawartości LREE oraz do 79% HREE (Galbarczyk-Gąsiorowska, 2010). Zawartości REE w glebach

są determinowane głównie procesami zachodzącymi w trakcie wietrzenia chemicznego (Taunton i in., 2000; Aide & Smith, 2001), a określenie ich zawartości w minerałach pierwotnych ulegających wietrzeniu jest konieczne w celu poznania wielkości re-dystrybucji spowodowanej uwolnieniem, a następnie wiązaniem w minerałach wtórnych (Laveuf & Cornu, 2009). REE niejednokrotnie zastępują inne pierwiastki w powszechnie występujących minerałach, a ich najczęstsze podstawienia przedstawiono w tabeli 5.

Analiza jakościowo-ilościowa procesów uwalniania REE z materiału macierzystego na skutek wietrzenia, a następnie jego wiązanie (w postaci grup czy pojedynczych pierwiastków) w minerałach wtórnych, pozwala na śledzenie procesu wietrzenia (Gnandi & Tobschall, 2003). Ponieważ REE pochodzą głównie ze skał macierzystych gleb oraz ewoluują jako cała grupa, można wykorzystywać je jako znaczniki procesu wietrzenia i pedogenezy (Laveuf & Cornu, 2009).

Największy ubytek REE z materiału rodzimego następuje przez rozpuszczanie minerałów pierwotnych, a następnie hydrolizę uwolnionych pierwiastków (Price, 1995). Pierwiastki ziem rzadkich po uwolnieniu z minerałów macierzystych są usuwane z profilu wietrzeniowego przez rozpuszczalniki glebowe lub włączane (częściowo lub całkowicie) do nowych minerałów, które następnie także mogą ulec procesom wietrzenia (Öhlander i in., 1996; Panahi i in., 2000; Taunton i in., 2000; Gnandi & Tobschall, 2003). REE w ograniczonym stopniu przechodzą do roztworów wodnych (Kabata-Pendias & Pendias, 1999) i szacuje się, że ich mobilność podczas wietrzenia zawiera się pomiędzy mobilnością: Ti a Fe (Bonnot-Courtois, 1981).

Podczas procesów wietrzenia LREE łatwiej koncentrują się w materiale zwietrzałym (Galbarczyk-Gąsiorowska, 2010), a wykazując powinowactwo do łączenia się z tlenem, podlegają łatwiejszej koncentracji w fosforytach i utworach ilastych (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007).

REE W GLEBACH

Obecność REE w glebach jest głównie zdeterminowana składem mineralnym skał macierzystych, z których powstały (Bonnot-Courtois, 1981; Benes, 1989; Yamasaki i in., 2001; Liu, 1988; Hu i in., 2006a; Laveuf & Cornu, 2009), a także: intensywnością i rodzajem wietrzenia, procesami pedogenezy, zawartością materii organicznej, odczynu pH, teksturą i wpływami antropogenicznymi (Laveuf & Cornu, 2009). Dodatkowo ich zawartość silnie koreluje się z granulometrią – gleby z dominującą frakcją ilastą są zazwyczaj zasobniejsze w REE (Minarik i in., 1998), a w glebach piaszczystych dominujący kwarc (ubogi w REE i odporny na wietrzenie) może działać jak „rozcieńczalnik” (Hardy & Cornu, 2006).

Mimo założenia, że REE w glebach są „nieruchome” (Aide & Aide, 2012) obserwuje się mobilne formy w całym profilu glebowym, a ich zawartość wzrasta wraz z głębokością. Niekiedy jest ona o rząd wielkości większa w dolnej części profilu niż w poziomie powierzchniowym, przy czym różnica ta jest generalnie większa dla HREE i Y (Minarik i in., 1998).

Czasami od tej generalnej zasady są notowane odstępstwa, w zależności od skały macierzystej czy innego prze-

biegu procesów glebowych. W glebach wytworzonych na granodiorytach roztwory glebowe (zawierające CO₂ oraz kwasy humusowe), przesączając się w profilu glebowym, wymywają REE (w postaci kompleksów węglanowych), które są głębiej absorbowane (przez mniej zwietrzałe i mniej kwaśne granodioryty) lub wytrącane. Obserwowane wzbogacenie w HREE w głębszych strefach profilu jest wyjaśniane frakcjonowaniem REE ze względu na liczbę atomową (Nesbitt, 1979; Nesbitt & Markovics, 1997).

Podobnie gleby rozwinięte na wietrzejących granitach (Portugalia) w górnej części saprolitu mają zmniejszoną zawartość REE w stosunku do głębszej, a znormalizowane (do chondrytu) zawartości REE wskazują na wyraźne podwyższoną zawartość LREE oraz pozytywną anomalie Eu w saprolicie (Gouveia i in., 1993).

W sjenitach 70% REE i 50% Th kumuluje się w allanicie, epidocie, tytanicie i apatycie. Duża odporność tych minerałów na wietrzenie w górnej części profilu (zasobnego w Fe) powoduje relatywne zubożenie w REE w stosunku do Th (jako pierwiastka wskaźnikowego), jednakże głębiej bardziej ilaste horyzonty saprolitu wskazują na wzbogacenie w REE w postaci fosforanowych wytrąceń, głównie florencytu (oprócz Ce – utleniony wytrącany jest jako ceranit) (Braun & Pagel, 1994).

Badając rozwój gleb na bazaltach alkalicznych w Lizbońskim Kompleksie Wulkanicznym, stwierdzono większe stężenia REE w głębszym horyzoncie (*argillic*) (Prudencio i in., 1993). Występujące w profilu wietrzejące apatyty w pobliżu kwaśnych horyzontów uruchamiają REE, które są następnie wytrącane jako REE fosforany w głębszych warstwach (Prudencio i in., 1993).

Badania różnych gleb amerykańskich potwierdzają „dziedziczenie” po skale macierzystej, jako najważniejszy czynnik pochodzenia zawartości REE, ale także: koncentrację Ce (czerwone gleby ilaste – *ultisols*) (Aide i in., 2004), ujemną anomalie Eu i większy udział LREE (gleby typu *haplustolls*) (Aide i in., 2003), koncentracje REE blisko powierzchni w lessach zalegających na residuum wulkanicznym (*paleudalfts*) (Aide i in., 1999).

W glebach bielcowych Szwecji, rozwiniętych na glinach granitowych, horyzont E jest zubożony w REE (silniej LREE) w stosunku do wartości znormalizowanej do zwietrzliny granitowej. Horyzont B jest także mniej bogaty w REE, ale w mniejszym stopniu niż horyzont E (wyższy). Selektowna ekstrakcja pokazuje, że krystaliczne wodorotlenki żelaza (*Fe-oxhydroxide*) i nietrwałe frakcje organiczne akumulują bardziej HREE niż LREE, podczas gdy materia organiczna reprezentowana przez kwasy humusowe i fulwowe raczej akumuluje LREE (Land i in., 1999). Wietrzejące minerały: hornblenda, apatyt, allanit i monacyt uwalniają REE, które są zatrzymywane przez frakcje ilastą, a dodatkowo przez tlenki i wodorotlenki metali oraz materię organiczną, stanowiąc istotne repozytorium REE, hamując tym samym ich usunięcie z profilu glebowego (Öhlander i in., 1996). W bielcach Szwecji (*haplic podzol*) 40–50% REE jest usuwanych z poziomu A i E (Tyler & Olsson, 2001).

Bardzo reprezentatywne (2578 próbek) badania glin lodowcowych Szwecji wskazują na wyraźne zróżnicowanie geograficzne zawartości REE, które są korelowane z litologią skał podłoża (głównie skały magmowe i plutoniczne) oraz strefami mineralizacji. Poszczególne pierwiastki ziem rzadkich wykazują silniejszą korelację wewnątrz LREE i HREE, niż pomiędzy tymi grupami,

a dystrybucja Pr, Nd, i Sm jest zbieżna z La i Ce, natomiast Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb i Lu występują podobnie jak Y (Anderson i in., 2014).

Bardzo istotną rolę w dystrybucji REE w glebach pełnią węglany. Powstają dwutorowo: w glebach podlegających odwapnieniu następuje ich wtórne wytrącanie w głębszych strefach profilu, natomiast w glebach stref suchych wytrącanie to ma miejsce blisko ich powierzchni, w wyniku migracji wapnia przez parowanie (Bockheim & Gennadiyev, 2000). W roztworach glebowych kompleksy REE i jonów węglanowych migrują w dół profilu glebowego (Walter, 1991; Land i in., 1999). Zdolność tworzenia tych kompleksów wzrasta wraz ze wzrostem pH w roztworze gleby z maksimum przy pH = 10 (Pourret i in., 2007a). W kompleksach węglanowych bardziej powszechne są LREE z węglanami, a HREE z dwuwęglanami (*dicarbonate*) (Tertre i in., 2006; Millero, 1992; Cantrell & Byrne, 1987; Lee & Byrne, 1993), natomiast stabilność fluorowych kompleksów REE rośnie od La do Lu (Millero, 1992; Gramaccioli i in., 1999). REE w zwietrzelinach skał węglanowych są transportowane głównie jako wodorowęglany – (REEHCO₃)²⁺, węglany – (REECO₃)¹⁺ oraz poliwęglany – REE(CO₃)₃³⁻ i (REE(CO₃)₄)⁵⁻, a także jako wolne jony REE³⁺ (Pang, 1999). Kompleksy węglanowe nie frakcjonują pierwiastków ziem rzadkich, natomiast złożone wodorowęglany tak i to bardziej HREE niż LREE (Cantrell & Byrne, 1987; Lee & Byrne, 1993; Pourret i in., 2007a). Dodatkowo wodorowęglanowe kompleksy HREE mają większą rozpuszczalność niż LREE (McLennan & Taylor, 1979; Michard i in., 1987), ze względu na wzrost stałej stabilności tych kompleksów od La do Lu (Lee & Byrne, 1993). Fakt ten powoduje, że roztwory glebowe łatwiej przenoszą HREE uwolnione w trakcie rozpuszczania węglanów (Koppi i in., 1996), a w mniejszym stopniu Ce i inne LREE. Kompleksy węglanów REE wytrącają się z migrujących roztworów glebowych przy odpowiednich wartościach pH w glebie (Bellanca & Neri, 1993; Arakaki & Mucci, 1995) lub z powodu przesycenia podczas ewaporacji (Bockheim & Gennadiyev, 2000).

Ze względu na podobieństwo promieni jonowych REE³⁺ i Ca²⁺ (Reeder & America, 1983), REE są łatwo włączane do minerałów węglanowych, w szczególności poprzez izomorficzną wymianę w sieci krystalicznej Ca²⁺ na CaCO₃ (Laveuf & Cornu, 2009). Węglany formowane podczas procesów glebotwórczych są zazwyczaj bogatsze w HREE (Land i in., 1999; Yan i in., 1999; Compton i in., 2003) z ujemną anomalie Ce oraz brakiem anomalii Eu (Steinmann & Stille, 1997; Yan i in., 1999; Huang & Wang, 2004). Odróżnienie węglanów wtórnych pochodzących z procesów glebowych od węglanów macierzystych może stanowić problem (West i in., 1988; Kraimer i in., 2005), a jako najbardziej obiecujące do tego celu wydaje się frakcjonowanie LREE/HREE (MREE oraz Ce i Eu nie wydają się perspektywiczne) (Laveuf & Cornu, 2009). Procesy wietrzeniowe skały macierzystej bogatej w skałen wywołują redystrybucję Eu (Panahi i in., 2000), która może umożliwiać preferencyjne ługowanie Eu przed innymi REE (Öhlander i in., 1996; Ling & Liu, 2002).

W glebach Polski średnie geometryczne zawartości poszczególnych lantanowców są niższe od średniej zawartości w glebach świata, a dominujące na obszarze Polski lekkie gleby piaszczyste zawierają najmniej lantanowców, jak to widać na przykładzie: La, Ce, Nd oraz Y (tab. 6). Przeciętą koncentracją REE w glebach najbardziej koresponduje

Tab. 6. Średnie geometryczne zawartości REE w powierzchniowych poziomach gleb świata i Polski (wg Kabata-Pendias & Pendias, 1999)
Table 6. Geometric mean of REE content in the world and Polish surface soil levels (after Kabata-Pendias & Pendias, 1999)

		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Lu	Y
		mg/kg													
Gleby świata <i>Soil of the world</i>		26,1	48,7	7,6	19,5	4,8	1,23	6,03	0,71	3,65	1,08	1,58	0,46	2,06	0,34
Gleby Polski <i>Polish soils</i>	piaszczyste <i>Sandy</i>	9	42,8	–	7,3	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1,04
	pyłowe <i>Silty</i>	21	44,4	–	–	3,6	0,62	–	0,58	–	–	–	–	0,33	2,48
	gliniaste <i>Clayey</i>	22	42,8	–	19,2	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1,24

z ich zawartością w skałach osadowych (z wyjątkiem skał wapiennych wzbogaconych naturalnie). Niektóre obserwacje wskazują na wzbogacenie gleb w REE w stosunku do skał podłoża, a wyraźnie podwyższoną zawartość REE w porównaniu z sąsiadującymi glebami mineralnymi stwierdzono w torfach (Galbarczyk-Gąsiorowska, 2010).

Procesy glebotwórcze oprócz wpływu na zawartości REE stanowią istotny czynnik uruchamiający ich migracje. Dystrybucja pierwiastków ziem rzadkich podczas procesów glebotwórczych jest regulowana: wychwytywaniem przez rośliny, erozję, ługowanie nieorganicznych kompleksów REE przez migrujące wody, kompleksy organiczne, wmywanie/wymywanie frakcji ilastych, wytrącanie REE z migrujących wód oraz ich adsorpcję przez koloidy nieorganiczne (krzemiany warstwowe i wodorotlenki) (Aide & Aide, 2012). Natomiast intensywność absorpcji REE w glebach zależy od: pH, Eh, CEC (*cation exchange capacity*), zawartości minerałów ilastych i materii organicznej, obecności tlenków Fe-Mn oraz rodzaju roślinności (Wahid i in., 2003; Tyler, 2004a; Hu i in., 2006b; Miao i in., 2007).

Wymywanie i wmywanie w poziomach gliniasto-ilastych, które polega na fizycznym przeniesieniu drobnych cząstek gleby z poziomu wymywania do poziomu wmywania, określa się jako *argilluviation* lub *lessivage* (Duchaufour, 1972; Jamagne & Pedro, 1981). W rezultacie horyzont wymywania jest zubożony o drobne cząstki, podczas gdy horyzont wmywania jest o nie wzbogacany. Proces ten został opisany w szerokim zakresie typów gleb (Bockheim & Gennadiyev, 2000), a przeniesione cząstki stanowią głównie minerały ilaste (Duchaufour, 1972; Jamagne & Pedro, 1981). Jak opisano wcześniej, minerały ilaste zawierają znaczne ilości REE, a proces „iłowmywania” (*argilluviation*) wywołuje redystrybucję REE w profilu glebowym (Laveuf & Cornu, 2009). Nie powinien on mieć wpływu na frakcjonowanie REE, a bilans masy sumy tych pierwiastków ma umożliwić ilościową ocenę minerałów ilastych wmywanych i wymywanych – okazuje się, że sytuacja jest bardziej złożona (Laveuf i in., 2008). W procesie „iłowmywania” preferencyjnie są przenoszone najmniejsze minerały ilaste (Nguyen & Paquet, 1975; De Coninck i in., 1976; Jamagne & Pedro, 1981), które są zubożone w MREE (Cullers i in., 1975; Coppin, 2002; Compton i in., 2003; Wan i Liu, 2005). Zawartość MREE w poziomie wymywania relatywnie wzrasta w odniesieniu do LREE i HREE, podczas gdy w poziomie wmywania MREE będą relatywnie zubożone, z wyjątkiem intensywnego procesu „iłowmywania” (gdzie wszystkie minerały ilaste są zaangażowane). Dlatego proces ten w różnym stopniu angażujący minerały ilaste z niejednakową zawartością REE, pośrednio wywołuje frakcjonowanie ich samych (Laveuf

& Cornu, 2009). Zawartości wybranych pierwiastków ziem radkich mogą być praktycznie wykorzystane do określenia stopnia zaawansowania procesu „iłowmywania”. Tak jak wszystkie minerały ilaste, wermikulit wykazuje ujemną anomalie Eu, a proces powinien zwiększyć wartość tej anomalii w wymywanym horyzoncie i spadek w horyzoncie wmywania (Laveuf & Cornu, 2009), natomiast Nd wykazuje ścisły związek z wmywanymi minerałami ilastymi (Aide & Smith-Aide, 2003), a zwłaszcza z illitem (Hu i in., 2006b).

Zjawiska degradacji gleb takie jak bielcowanie i hydromorfizm także mają wpływ na dystrybucję REE. Procesy redoks wywołują przede wszystkim bielcowanie, jako główny czynnik odpowiedzialny za degradację gleb (Bockheim & Gennadiyev, 2000), ale także selekcję Fe i Mn, jako powłok tlenkowych w postaci konkrecji lub „grudek” (*pedotubules*) (Chao, 1972), nasycenie wodą (*waterlogging*), czy zwiększenie ilości materii organicznej (Lindsay, 1991; Schwertmann, 1991). REE są silnie związane z tlenkami Fe i Mn, a w procesie bielcowania materia organiczna redukuje tlenki Fe, natomiast samo Fe jest przenieszone w dół profilu (w postaci kompleksu materii organicznej) i następnie powtórnie wytrącane (Buurman & Jongmans, 2005; Sauer i in., 2007), zazwyczaj jako uwodnione Fe (*ferrihydrate*) (Schwertmann & Fischer, 1973). Tak powstałe tlenki Fe są bogatsze w HREE (ze względu na preferencyjny transfer HREE w kompleksach organicznych), a także wzbogacone w MREE, gdy tlenki Fe są amorficzne (Land i in., 1999; Aubert i in., 2004).

Nadmiar wilgoci powodującej tłumienie czynników tlenowych w rozwoju gleby określa się jako hydromorfizm (Laveuf & Cornu, 2009). Warunki odwadniające są ściśle powiązane z frakcjonowaniem REE (Marker & de Oliveira, 1994), które może być pomocne do śledzenia warunków redox, a jako szczególnie obiecujące w tym względzie wskazuje się Ce i Eu (Henderson, 1984). Redukcja Eu wymaga silnych warunków redukcyjnych (Ronov i in., 1967; Courtois, 1974; Bonnot-Courtois, 1981; Henderson, 1984; Panahi i in., 2000), które rzadko występują w glebach, a więc anomalie Eu raczej nie może być wykorzystana do prześledzenia procesów redoks w glebie (Laveuf & Cornu, 2009). Natomiast utlenianie Ce (III) do Ce (IV) (przy Eh ok. 0,3 V) jest w glebach często notowane (Ronov i in., 1967; Courtois, 1974). Obserwacje i eksperymenty wskazują na związek pomiędzy wystąpieniem dodatniej anomalii Ce a utlenianiem Ce (III) do Ce (IV) (Takahashi i in., 2000), które prowadzi do wytrącania ceranitu (CeO₂), z jednoczesną redukcją Mn (IV) do Mn (III) na powierzchni tlenków manganu (Ran & Liu, 1992; Marker & de Oliveira, 1994; Bau, 1999; Takahashi i in., 2000; Ohta &

Kawabe, 2001). Proces ten spełnia standard wymiany swobodnej energii dwóch stron reakcji (Elderfield & Greaves, 1981), wraz z wspólnym obszarem wartości Eh-pH, wytrącania i rozpuszczania MnO₂ i CeO₂ (Brookins, 1988; de Baar i in., 1988), co w efekcie prowadzi do wysokiego wzbogacenia tlenków Mn w Ce (Piper, 1974; Rankin & Childs, 1976; Elderfield & Greaves, 1981; Braun i in., 1990; Koppi i in., 1996; Coelho & Vidal-Torrado, 2000).

Warunki utleniania pozwalają na wytrącanie tlenków Fe i Mn w postaci ceranitu z preferencyjnym udziałem Ce w stosunku do innych REE (powodując dodatnią anomalie Ce). Z drugiej strony warunki redukujące prowadzą do rozpuszczania tlenków Fe i Mn, z których są uwalniane wszystkie REE (Cao i in., 2001), z wyjątkiem Ce związanego w ceraniecie, którego rozpuszczanie jest bardziej zależne od pH niż Eh lub pO₂, a dodatnia anomalia Ce utrzymuje się pomimo ubywania tlenków Fe-Mn. To wyjaśnia dodatnią anomalie Ce obserwowaną w poziomach gliniastych bielcowanych przez wody zalewowe i drenaż (Koppi i in., 1996). Tak więc tylko anomalia Ce (prawdopodobnie wynikająca z występowania ceranitu) pozwala skutecznie śledzić procesy redox (Laveuf & Cornu, 2009).

REE W OSADACH JEZIORNICH

Tak jak w przypadku innych środowisk powierzchniowych zawartości REE w osadach jeziornych podlegają różnicowaniu (Zhou i in., 2009). Ich zawartość zależy od budowy geologicznej zlewni jeziora, parametrów morfometrycznych (długość i rozwinięcie linii brzegowej, głębokość), warunków fizyczno-chemicznych w miejscu sedimentacji (pH, Eh) oraz zagospodarowania terenów przyległych do jeziora (Bordas & Bourg, 2001; Sjöblom i in., 2004), a także miejsca sedimentacji (litoral – strefa wody płytkiej, profundal – strefy wody głębokiej) w jeziorze (Bojakowska & Sokołowska, 1997).

Badania Małeckiej (2012) wybranych 30 jezior polskich z obszaru zlodowacenia wistły wskazują, że średnie zawartości REE w osadach nie odbiegały znacząco od zawartości stwierdzonych w glebach ich zlewni. Natomiast wyraźne różnicowanie występuje w zależności od typu osadu budującego podłoże misy jeziornej (tab. 7). Osady na gliniastych misach jeziornych (gliny zwałowe i zwierzelinowe) w stosunku do pozostałych typów mis jeziornych wykazują wyższe zawartości poszczególnych REE. Osady jeziorne okazały się bardziej zasobne w LREE, szczególnie w strefie litoralnej w stosunku do strefy profundalnej (Małecka, 2012).

REE W BIOSFERZE

REE są obecne w biosferze w znacznie mniejszej ilości niż w pozostałych środowiskach, a ich zawartości są regulowane przede wszystkim obiegiem roślinnym. Nośnikami REE mogą być również organizmy zwierzęce (Elderfield & Greaves, 1981; Fleet, 1984; Bellanca i in., 1997). Skorupki otwornic zawierają niewielkie ilości pierwiastków ziem rzadkich w swej strukturze, ale pokrywające je wodrotlenki Fe i Mn zawierają już znaczne ich ilości i okazały się być niezwykle istotnym nośnikiem REE. Związki te wytrącają się z natlenionej wody, adsorbując z niej REE i pokrywają wszelkiego rodzaju inne cząstki (np. detrytyczne, biogeniczne) (Elderfield & Greaves, 1981; De Baar i in., 1988).

Tab. 7. Zawartość REE w wybranych 30 jeziorach z obszaru zlodowacenia Wistły (wg Małeckiej, 2012)

Table 7. The contents of REE in selected 30 glacial lakes from the Vistulian Glaciation area (after Małecka, 2012)

Pierwiastek Element	Litologia misy jeziornej Lithology of lake basin			
	iły, mułki, piaski, żwir, gliny (n = 30) clays, silts, sands, gravels		gliny zwałowe i pochodne (n = 14) glacial till and derivatives	
	Profundal	Littoral	Profundal	Littoral
	wartość średnia w mg/kg mean value in mg/kg			
La	8,9	14,1	12,7	16,0
Ce	18,4	29,4	26,2	33,5
Pr	2,2	3,4	3,1	3,9
Nd	8,3	12,9	11,8	14,8
Sm	1,5	2,4	2,1	2,7
Eu	0,3	0,3	0,4	0,4
Gd	1,3	2,1	1,9	2,4
Tb	0,2	0,4	0,3	0,4
Dy	1,3	2,0	1,8	2,4
Ho	0,3	0,4	0,4	0,5
Er	0,8	1,4	1,1	1,8
Tm	0,1	0,2	0,2	0,3
Yb	0,8	1,7	1,2	2,2
Lu	0,1	0,3	0,2	0,4

Tlenki lantanowców są słabo przyswajalne przez organizmy zwierzęce w postaci pokarmu (0,05% dawki), natomiast ich sole są łatwiej wchłaniane. Stwierdzono ponadto, że szkodliwe mogą być wdychane przez dłuższy czas pyły przemysłowe wzbogacone w REE, co doprowadza do nagromadzenia w płucach głównie ceru i neodymu. Zatrucia tymi pierwiastkami nie dają specyficznych objawów, ale wpływają ujemnie na niektóre procesy metaboliczne (Kabata-Pendias & Pendias, 1999). Najistotniejszą cechą lantanowców jest ich pokrewieństwo z Ca²⁺. Wiązanie jonów lantanowców może przekształcić strukturę niektórych molekuł, zmieniając tym samym ich funkcje biologiczne. Przypuszcza się, że lantanowce mogą wpływać na drogę przemian biologicznych, oddziałując na zmianę fizjologicznych procesów ludzi i zwierząt (Pałasz & Czekał, 2000).

Mimo że ziemie rzadkie są zazwyczaj uznawane za obojętne biologicznie, a toksyczność REE można uznać za umiarkowaną lub niską (dane o ich toksyczności są śladowe), to jednak wdychane z powietrza atmosferycznego mogą powodować pylicę płuc, a po przyjęciu drogą pokarmową gromadzą się w szkielecie, zębach i wątrobie (De Vos & Tarvainen, 2006). Zawartość REE w roślinach ściśle odzwierciedla ich zawartość w glebach. W specyficznych warunkach (np. kwaśna gleba glejowa) stosunek zawartości La, Ce i Nd w roślinach do ich ilości w glebach ulega zmianie, co przypuszczalnie wiąże się z różnym stopniem utlenienia (Wyttenbach i in., 1998). REE nie przejawiają silnej toksyczności, ale zaobserwowano ich niekorzystny wpływ na błony komórkowe roślin naczyniowych oraz metabolizm wapnia w mikroorganizmach (Liu, 1988; Xijie i in., 1986). Zaobserwowano korzystne oddziaływanie lantanowców na rozwój roślin, dlatego REE są używane w chińskim rolnictwie w celu poprawienia jakości plonów (Xu i in., 2002). Pomimo istnienia różnych raportów dotyczących stymulującego działania ziem rzadkich na

kiełkowanie nasion, wzrost korzeni, brodawkowanie, produkcję chlorofilu, nie zostało udowodnione, że są one roślinom niezbędne (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007).

Obieg roślinny powoduje wzbogacenie w pierwiastki wierzchniej warstwy gleby, szczególnie w obszarach leśnych (Toutain, 1974), oraz silnie wpływa na procesy glebotwórcze. REE tak jak i inne pierwiastki podlegają redystrybucji przez rośliny (Tyler, 2004a; Hu i in., 2006b). Intensywność absorpcji REE w glebach jest zależna także (obok pH, Eh, CEC, zawartości minerałów ilastych, tlenków Fe-Mn) od: ilości materii organicznej oraz rodzaju roślinności (Wahid i in., 2003; Tyler, 2004a; Hu i in., 2006a; Miao i in., 2007). Transfery REE z gleb do roślin są zazwyczaj ograniczone z wyjątkiem niektórych roślin „metalolubnych” (*hyperaccumulators*), np. paproci (Tyler, 2004a; Hu i in., 2006a). W konsekwencji zawartości REE w roślinach, pomimo zakresu kilku rzędów wielkości, są zazwyczaj niskie (od kilku nanogramów do miligramów suchej masy), zwłaszcza w koszonych nadziemnych fragmentach (Wahid i in., 2003; Tyler, 2004a; Wang i in., 2005; Hu i in., 2006a). Rośliny nie wykazują wyraźnej preferencji wychwytywania pierwiastków REE (Tyler, 2004a). Sporadycznie jest obserwowane nieznaczne i nieregularne frakcjonowanie LREE, MREE, czy HREE, a wyniki uzyskane w różnych badaniach nie potwierdzają się (Wang i in., 2005; Ding i in., 2006; Miao i in., 2007). Niemniej jednak można niekiedy zaobserwować selektywne pobieranie pojedynczego REE: Eu (Wang i in., 2005; Ding i in., 2006), Sm (Wahid i in., 2003), Tb i Nd (Wang i in., 2005), dla których zarejestrowano pozytywne anomalie.

REE W MATERII ORGANICZNEJ

Zawartości REE związanych w materii organicznej ściśle zależą od: rodzaju i składu gleby, ilości materii organicznej, wartości pH gleby oraz warunków redox (Wang i in., 2001; Grybos i in., 2007). Materia organiczna ma wiele ujemnie naładowanych grup na jednostkę suchej masy, co powoduje wysoką zdolność tworzenia związków kompleksowych (chelatów) z dodatnim ładunkiem REE lub adsorpcji tego ładunku. (Tyler, 2004a; Tyler, 2004b; Pourret i in., 2007b). Kompleksy materii organicznej z HREE są bardziej stabilne niż z LREE (Henderson, 1984; Byrne & Li, 1995; Sonke, 2006), stąd większe wzbogacenie materii organicznej w HREE i MREE (Land i in., 1999; Aubert i in., 2001; Aubert i in., 2004). Prawdopodobnie ze względu na wyższą dla Ce (niż innych LREE) zdolność tworzenia związków kompleksowych i powstawanie stałych kwasów humusowych (Geng i in., 1998) jest obserwowana silna pozytywna anomalia Ce w materii organicznej (Ma i in., 2002). Kompleksy organiczne REE są wiązane silniej wraz ze wzrostem pH gleby (Cao i in., 2001; Tyler & Olsson 2001), a unieruchomiona materia organiczna tworzy mocne wiązania kompleksowe ograniczające mobilność REE (Dupr'e i in., 1999; Gu i in., 2001; Nikonov i in., 1999). Materia organiczna z powodu swej mobilności odgrywa kluczową rolę w rozwoju gleb bielcowych (Duchaufour, 1957; Buurman & Jongmans, 2005; Sauer i in., 2007). W bielicach zawartość procentowa REE związanych w materii organicznej wzrasta wraz z głębokością (Land i in., 1999; Aubert i in., 2004), głównie ze względu na migracje REE w kompleksach organicznych lub readsorpcje REE na materiale organicznym – zależną od wzrostu pH wraz z głębokością (Pourret i in., 2007b). Jest on (ściśle zwią-

zany ze wzrostem głębokości) jest bardziej widoczny dla HREE i MREE niż dla LREE (Land i in., 1999; Aubert i in., 2004), a kompleksy materii organicznej są bardziej stabilne z HREE niż z LREE. Frakcjonowanie LREE/HREE może być przydatne do wykrywania wczesnych stadiów bielicowania gleb (Laveuf & Cornu, 2009). Mimo wychwytywania przez rośliny nieznacznych ilości REE z gleby, jest zauważalna biologiczna akumulacja REE (tak jak i innych pierwiastków) w górnym poziomie profilu glebowego (Toutain, 1974). Dodatkowo roślinność modyfikuje mobilność REE, wpływając na wychwyt słabo związanych REE, poprzez ich powrót do gleby w formie związanej w materii organicznej. W ocenie ilościowego transferu REE do roślin użyteczne mogą być anomalie Nd-Sm-Eu-Tb, które ściśle zależą od rodzaju roślin i typu gleby (Laveuf & Cornu, 2009).

REE ZE ŹRÓDEŁ ANTROPOGENICZNYCH

Pyły i opady atmosferyczne (śnieg, deszcz) oraz typowo antropogeniczne: zanieczyszczanie odpadami, ścieki, odcieki oraz nawadnianie wodami gruntowymi lub rzecznoymi i przede wszystkim stosowanie nawozów fosforowych stanowią główne źródła pierwiastków ziem rzadkich (Aubert i in., 2002).

REE (tak jak metale ciężkie) zarówno w postaci związków chemicznych, jak też w formie elementarnej, dostarczane do środowiska przyrodniczego (szczególnie do gleb), prowadzą do poważnych zmian w jego równowadze i biosferze, a także stanowią zagrożenie dla zdrowia publicznego (Volokh i in., 1990; Chua, 1998; Ding i in., 2006; Hu i in., 2002; He i in., 2010; Zhang & Shan, 2001).

Najważniejszym antropogenicznym źródłem pierwiastków ziem rzadkich w glebach są nawozy fosforowe (Volokh i in., 1990), produkowane z naturalnych fosforanów o stosunkowo wysokich zawartościach REE (Hu i in., 1998; Martin & McCulloch, 1999; Laveuf & Cornu, 2009), spowodowanym ich dużym powinowactwem ze związkami fosforu (Tyler, 2004a). Bogate w lantanowce nawozy fosforowe i obornik stanowią główne źródło REE w glebach wykorzystywanych rolniczo (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). Na podstawie przykładowych obliczeń możemy zaobserwować, że wprowadzenie 300 kg/rok/ha nawozów fosforowych dostarcza do gleby od 30 do 170 g/rok/ha REE (Hu i in., 2006a), a kontynuacja nawożenia może podwoić tę zawartość REE w glebie w ciągu 159 lat (Wang i in., 2005).

Odpady stałe pomimo szerokiego zakresu stężeń REE w zależności od ich charakteru (popioły ze spalania śmieci, szlasy, osady ściekowe przemysłu spożywczego oraz chemicznego) nie mają znaczącego wpływu na akumulacje REE w glebach, a obserwowalne wzbogacenie ze względu na stałe deponowanie osadów ściekowych lub popiołów jest rejestrowane tylko dla Eu i Sm (Kawasaki i in., 1998; Zhang i in., 2001). Należy zauważyć, że wody ściekowe prezentują koncentracje REE o trzy rzędy wielkości wyższe od deszczu i wód rzecznych, a ich rozpylanie na polach może powodować znaczne wzbogacenie gleb w REE (Laveuf & Cornu, 2009). Podwyższone stężenie niektórych pierwiastków ziem rzadkich (La, Ce, Sm, Eu i Tb) w powietrzu nad obszarami przemysłowymi i ośrodkami miejskimi świadczy o ich antropogenicznym pochodzeniu, czego przykładem może być wzrost zawartości lantanu z ok. 1 pg/m³ nad biegunem południowym do 3000 pg/m³,

nad miastami Stanów Zjednoczonych (Kabata-Pendias & Pendias, 1999).

Wielkość depozycji REE z atmosfery jest mocno zależna od „natury” deponowanego osadu. Pyły i cząstki (depozycja sucha) to raczej niskie zawartości REE, natomiast śnieg i deszcz (mokra depozycja) jest bardziej znacząca (Zhang i in., 1999). Koncentracja pierwiastków ziem rzadkich w deszczu i śniegu zależy przede wszystkim od antropogenicznego obciążenia cząstek, szczególnie w pobliżu miast, a cząstek atmosferycznych splukiwanych z powierzchni liści wskazują wyższe koncentracje REE niż w samym śniegu czy deszczu (Zhang i in., 1999; Aubert i in., 2002; Hu i in., 2006b). Przyjmuje się, że depozycja atmosferyczna stanowi drugorzędne źródło REE w glebach (Wang i in., 2005).

W Chinach REE są stosowane w celu zwiększenia plonów roślin uprawnych (Ding i in., 2006) oraz dodawane do pasz, ponieważ mają działanie antybakteryjne (Kabata-Pendias & Szteke, 2012). Ze względu na wzbogacenie fosforatów w pierwiastki ziem rzadkich, nawozy fosforowe przyczyniają się do ich zwiększonej zawartości w glebach. W sąsiedztwie zakładów nawozów fosforowych stwierdzono podwyższoną ich ilość w roślinach uprawnych (Volokh i in., 1990). W rejonie zwietrzałych skał intruzji alkalicznych zaznacza się wyraźne wzbogacenie zarówno gleb, jak i roślin w niektóre lantanowce, jak np.: La, Ce i Nd (Linslata i in., 1985).

W Polsce podwyższone ilości REE są rejestrowane w rejonach przetwarzania importowanych rud fosforowych (Police, Wizów, Gdańsk) na nawozy fosforowe i kwas fosforowy. Towarzystwem temu procesowi odpady, tzw. fosfogipsy, zawierają znaczne ilości metali rzadkich, m.in. REE (Lis & Pasieczna, 1995).

PODSUMOWANIE

REE to metale najczęściej występujące na III stopniu utlenienia, dzieli się je zazwyczaj na dwie grupy. Pierwsza to LREE (lekkie ziemie rzadkie) od La do Gd, do której należą pierwiastki trudniej rozpuszczalne o bardziej zasadowych właściwościach, natomiast druga – HREE (ciężkie ziemie rzadkie) od Tb do Lu oraz Y (spoza grupy lantanowców, ale o podobnych właściwościach) o mniej zasadowych właściwościach i łatwiej rozpuszczalne.

Przedstawiona literatura wskazuje na znaczącą obecność pierwiastków ziem rzadkich w środowiskach powierzchniowych, mimo ich dużego i nierównomiernego rozproszenia. Pochodzenie REE jest związane przede wszystkim ze skałami magmowymi i pomagmowymi, a ich źródłem są minerały pierwotne i wtórne. Najbardziej zasobne w REE są kwaśne skały magmowe, a typowe riolity oraz granity mają większe zawartości REE niż bazalty i perydotyty. Wśród minerałów pierwotnych największe ich ilości skupiają się w minerałach ciężkich (anataz, ilmenit, tytanit, rutyl oraz cyrkon). Wietrzenie krzemianów podstawowych prowadzi do formowania wtórnych minerałów ilastych, które z tlenkami żelaza i manganu oraz węglanami stanowią główne źródła REE jako minerały wtórne.

Obecność REE w glebach jest determinowana głównie rodzajem skały macierzystej. Z minerałów (pierwotnych i wtórnych) pierwiastki te są włączane do procesów pedogenezy, w których procesy wietrzenia najistotniej wpły-

wają na dystrybucję REE w tej najbardziej zewnętrznej warstwie litosfery.

Z powyższego przeglądu literatury wynika, że naturalne źródła REE są najważniejsze w koncentracji tej grupy pierwiastków w glebach i pozostałych środowiskach hipergenicznych. Lokalnie, ograniczone źródła antropogeniczne mogą mieć znaczenie, niemniej w bardzo małym stopniu mają wpływ na ogólny bilans REE w środowiskach powierzchniowych litosfery.

Autor dziękuje dr hab. A. Pasiecznej za inspirację i pomoc w redakcji tekstu oraz Recenzentom: prof. IGSMiE PAN Krzysztofowi Galosowi i prof. PIG-PIB Stanisławowi Wołkowiczowi za cenne wskazówki i uwagi znacznie podnoszące jakość tekstu, a szczególnie prof. Krzysztofowi Galosowi za bardzo szczegółowe poprawki merytoryczne i redaktorskie.

LITERATURA

- ADDY S.K. 1979 – Rare earth element patterns in manganese nodules and micronodules from northwest Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43 (7): 1105–1115.
- AIDE M.T., MICHAEL T., HEBERLIE L. & STATLER P. 1999 – Soil genesis on felsic rocks in the St. Francois Mountains. II. The distribution of elements and their use in understanding weathering and elemental loss during genesis. *Soil Sci.*, 164 (12): 946–959.
- AIDE M.T. & SMITH-AIDE C. 2003 – Assessing soil genesis by rare-earth elemental analysis. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 67 (5): 1470–1476.
- AIDE M.T. & AIDE C. 2012 – Rare earth elements: Their importance in understanding soil genesis, *ISRN Soil Science*, vol. 2012, article ID 783876, Inter. Schol. Res. Network.
- AIDE M.T. & SMITH C.C. 2001 – Soil genesis on peralkaline felsics in Big Bend National Park, Texas. *Soil Sci.*, 166 (3): 209–221.
- AIDE M.T., AIDE C., DOLDE J. & GUFFEY C. 2003 – Geochemical indicators of external additions to soils in Big Bend National Park, Texas. *Soil Sci.*, 168 (3): 200–208.
- AIDE M.T., PAVICH Z., LILLY M.E., THORNTON R. & KINGERY W. 2004 – Plinthite formation in the coastal plain region of Mississippi. *Soil Sci.*, 169 (9): 613–623.
- AIDE M.T. & PAVICH Z. 2002 – Rare earth element mobilization and migration in a Wisconsin spodosol. *Soil Sci.*, 167 (10): 680–691.
- AJA S.U. 1998 – The sorption of the rare earth element, Nd, onto kaolinite at 25°C. *Clay. Clay Miner.*, 46 (1): 103–109.
- ANDERSON M., CARLSSON M. & LANDENBERGER A. 2014 – Geochemical atlas of Sweden. *Geol. Surv. Sweden*, Uppsala.
- APPEL C., MA L.Q., DEAN RHUE R. & KENNELLEY E. 2003 – Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. *Geoderma*, 113 (1–2): 77–93.
- ARAKAKI T. & MUCCI A. 1995 – A continuous and mechanistic representation of calcite reaction-controlled kinetics in dilute solutions at 25°C and 1 atm total pressure. *Aquat. Geochem.*, 1 (1): 105–130.
- AUBERT D., STILLE P. & PROBST A. 2001 – REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65 (3): 387–406.
- AUBERT D., STILLE P., PROBST A., GAUTHIER LAFAYE F., POURCELOT L. & DEL NERO M. 2002 – Characterization and migration of atmospheric REE in soils and surface waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66: 3339–3350.
- AUBERT D., PROBST A. & STILLE P. 2004 – Distribution and origin of major and trace elements (particularly REE, U and Th) into labile and residual phases in an acid soil profile (Vosges Mountains, France). *Appl. Geochem.*, 19: 899–916.
- BANFIELD J.F. & EGGLETON R.A. 1989 – Apatite replacement and rare earth mobilization, c fractionation, and fixation during weathering. *Clay. Clay Miner.*, 37 (2): 113–127.
- BAU M. 1999 – Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63 (1): 67–77.
- BEA F. 1996 – Residence of REE, Y, Th and U in granites and crustal protoliths; implications for chemistry of crustal melts. *J. Petrol.*, 37: 521–552.
- BEALL G.W., KETELLE B.H., HAIRE R.G. & OKELLEY G.D. 1979 – Sorption behavior of trivalent actinides and rare-earths on clay-minerals. *ACS Symposium Ser.*, 100: 201–213.
- BELLANCA A. & NERI R. 1993 – Dissolution and precipitation of gypsum and carbonate minerals in soils on evaporite deposits, Central

- Sicily-isotope geochemistry and microfabric analysis. *Geoderma*, 59 (1–4): 263–277.
- BELLANCA A., MASETTI D. & NERI R. 1997 – Rare earth elements in limestone/marlstone couplets from the Albian-Cenomanian Cismone section (Venetian region, northern Italy): assessing REE sensitivity to environmental changes. *Chem. Geol.*, 141: 141–152.
- BENES S. 1989 – Presence of rare earths in soils of the Czech Socialist Republic. *Sbornik Vysoke Skoly Zemedelske v Praze. Fakulta Agronom.*, 50: 127–142.
- BERNAT M. 1975 – Les isotopes de l'uranium et du thorium et les terres rares dans l'environnement marin. *Cahier ORSTOM, série Géologie*, 7 (1): 65–83.
- BOCKHEIM J.G. & GENNADIYEV A.N. 2000 – The role of soil-forming processes in the definition of taxa in Soil Taxonomy and the World Soil Reference Base. *Geoderma*, 95 (1–2): 53–72.
- BORDAS F. & BOURG A. 2001 – Effect of solid/liquid ratio on the remobilisation of Cu, Pb, Cd and Zn from polluted river sediment. *Water, Air, Soil Poll.*, 128: 391–400.
- BOJAKOWSKA I. & SOKOŁOWSKA G. 1997 – Akumulacja pierwiastków śladowych w osadach jeziornych w zależności od strefy ich sedimentacji. *Prz. Geol.*, 45 (5): 505–508.
- BONNOT-COURTOIS C. 1981 – Géochimie des terres rares dans les principaux milieux de formation et de sédimentation des argiles. Thesis of the University Paris Sud Orsay, Orsay.
- BOULANGÉ B. & COLIN F. 1994 – Rare earth element mobility during conversion of nepheline syenite into lateritic bauxite at Passa Quatro, Minas Gerais, Brazil. *Appl. Geochem.*, 9 (6): 701–711.
- BRAUN J.-J., PAGEL M., HERBILLON A. & ROSIN C. 1993 – Mobilization and redistribution of REEs and Thorium in a syenitic lateritic profile – a mass-balance study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57 (18): 4419–4434.
- BRAUN J.-J., PAGEL M., MULLER J.-P., BILONG P., MICHARD A. & GUILLET B. 1990 – Cerium anomalies in lateritic profiles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54 (3): 781–795.
- BRAUN J.-J., VIERS J., DUPRÉ B., POLVE M., NDAM J. & MULLER J.P. 1998 – Solid/liquid REE fractionation in the lateritic system of Goyoum, East Cameroon: the implication for the present dynamics of the soil covers of the humid tropical regions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62 (2): 273–299.
- BRAUN J.-J. & PAGEL M. 1994 – Geochemical and mineralogical behavior of REE, Th and U in the Akongo lateritic profile (SW Cameroon). *Catena*, 21 (2–3): 173–177.
- BRIMHALL G.H. & DIETRICH W.E. 1987 – Constitutive mass balance relations between chemical composition, volume, density, porosity, and strain in metasomatic hydrochemical systems: results on weathering and pedogenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51 (3): 567–587.
- BROOKINS D.G. 1988 – Eh-pH Diagrams for Geochemistry. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, s. 176.
- BRZYSKA W. 1987 – Lantanowce i aktynowce. Wydaw. Nauk.-Tech., Warszawa, s. 170.
- BRZYSKA W. 1996 – Lantanowce i aktynowce. Wydaw. Nauk.-Tech., Warszawa, s. 216.
- BUURMAN P. & JONGMANS A.G. 2005 – Podzolisation and soil organic matter dynamics. *Geoderma*, 125 (1–2): 71–83.
- BYRNE R.H. & LI B. 1995 – Comparative complexation behavior of the rare earths. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59 (22): 4575–4589.
- BYRNE R.H., LIU X. & SCHUF J. 1996 – The influence of phosphate coprecipitation on rare earth distributions in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60 (17): 3341–3346.
- CANTRELL K.J. & BYRNE R.H. 1987 – Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51(3): 597–605.
- CLARK A.M. 1983 – Mineralogy of the rare earth elements. [W:] Henderson P. (red.), *Rare Earth Element Geochemistry*. New York, Elsevier Sci., 33–54.
- CAO X., CHEN Y., WANG X. & DENG X. 2001 – Effects of redox potential and pH value on the release of rare earth elements from soil. *Chemosphere*, 44 (4): 655–661.
- CHAO T.T. 1972 – Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. *Soil Sci. Soc. Am. Proceed.*, 36: 764–768.
- CHAO T.T. & THEOBALD P.K. 1976 – The significance of secondary iron and manganese oxides in geochemical exploration. *Econ. Geol.*, 71 (8): 1560–1569.
- CHAREWICZ W. (red.) 1990 – Pierwiastki ziem rzadkich. WNT Warszawa.
- CHASE J.W., WINCHESTER J.W. & CORYELL C.D. 1963 – Lanthanum, Europium, and Dysprosium distributions in igneous rocks and minerals. *J. Geophys. Res.*, 68: 567–575.
- CHRISTIE T., BRATHWAITE B. & TULLOCH A. 1998 – Mineral commodity report 17-rare earths and related elements. *New Zealand Mining*, 24: 7–19.
- CHUA H. 1998 – Bio-accumulation of environmental residues of rare earth elements in aquatic flora *Eichhornia crassipes* (Mart) Solms in Guangdong Province of China. *Sci. Total Environ.*, 214: 79–85.
- COELHO M.R. & VIDAL-TORRADO P. 2000 – Cerium (Ce) in some nodular ferricretes developed in soils of the Adamantina Formation. *Scientia Agricola*, 57 (2): 329–336.
- COMPTON J.S., WHITE R.A. & SMITH M. 2003 – Rare earth element behavior in soils and salt pan sediments of a semi-arid granitic terrain in the Western Cape, South Africa. *Chem. Geol.*, 201 (3–4): 239–255.
- CONDIE K.C., DENGATE J. & CULLERS R.L. 1995 – Behavior of rare earth elements in a paleoweathering profile on granodiorite in the Front Range, Colorado, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59 (2): 279–294.
- COPPIN F. 2002 – Etude expérimentale de l'adsorption des lanthanides sur une kaolinite et une montmorillonite à 25°C. Thesis of the University Toulouse III – Paul Sabatier, Toulouse, s. 244.
- CORNELL R.M. & GIOVANOLI R. 1987 – Effect of manganese on the transformation of ferrihydrite into goethite and jacobsonite in alkaline media. *Clay. Clay Miner.*, 35 (1): 11–20.
- CULLERS R.L., CHAUDHURI S., ARNOLD B., LEE M. & WOLF C.W. 1975 – Rare earth distributions in clay minerals and in the clay-sized fraction of the Lower Permian Havensville and Eskridge shales of Kansas and Oklahoma. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39 (12): 1691–1703.
- CULLERS R.L., BASU A. & SUTTNER L.J. 1988 – Geochemical signature of provenance in sandstone mineral in soil and stream near the tobacco root batholith, Montana, USA. *Chem. Geol.*, 70: 335–348.
- CULLERS R.L., BOCK B. & GUIDOTTI C. 1997 – Elemental distributions and neodymium isotopic compositions of Silurian metasediments, western Maine, USA: Redistribution of the rare earth elements. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61 (9): 1847–1859.
- COURTOIS C. 1974 – Les terres rares dans quelques minerais de fer. Entraînement expérimental des lanthanides sur hydroxyde ferrique. Thesis of the University Paris Sud Orsay, Orsay, s. 141.
- DAVRANCHE M., POURRET O., GRÉAU G. & DIA A. 2004 – Impact of humate complexation on the adsorption of REE onto Fe oxyhydroxide. *J. Colloid Interf. Sci.*, 277 (2): 271–279.
- DE BAAR H.J.W., GERMAN C.R., ELDERFIELD H. & VAN GAANS P. 1988 – Rare earth element distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52 (5): 1203–1219.
- DE CONINCK F., FAVROT J.-C., TAVERNIER R. & JAMAGNE M., 1976 – Dégradation dans les sols lessivés hydromorphes sur matériaux argilo-sableux. Exemple des sols de la nappe détritique Bourbonnaise (France). *Pédologie*, 2: 105–151.
- DE VOS W. & TARVAINEN T. (red.) 2006 – Geochemical Atlas of Europe Part 2-Interpretation of Geochemical Maps, Additional Tables, Figures, Maps, and Related Publications. *Geol. Surv. Finland Espoo*: 305–310.
- DIATLOFF E., ASHER C.J. & SMITH F.W. 1996 – Concentrations of rare earth elements in some Australian soils. *Australian J. Soil Res.*, 34 (5): 735–747.
- DING S., LIANG T., ZHANG C., WANG L. & SUN Q. 2006 – Accumulation and fractionation of rare earth elements in a soil-wheat system. *Pedosphere*, 16 (1): 82–90.
- DUDDY L.R. 1980 – Redistribution and fractionation of rare-earth and other elements in a weathering profile. *Chem. Geol.*, 30 (4): 363–381.
- DUPRÉ B., VIERS J., DANDURAND J.L., POLVÉ M., BÉNÉZETH P., Vervier P. & Braun J.-J. – 1999 – Major and trace elements associated with colloids in organic-rich river waters: ultrafiltration of natural and spiked solutions. *Chem. Geol.*, 160 (1–2): 63–80.
- DUCHAUFOR P. 1957 – Sur le rôle de la matière organique dans les phénomènes de lessivage et de podzolisation. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences*, 245 (14): 1154–1157.
- DUCHAUFOR P. 1972 – Processus de formation des sols. *Biochimie et géochimie*. Editions CRDP Nancy, Coll. Etudes et Recherches, Centre Régional de Recherche et de Documentation Pédagogiques de Nancy, s. 182.
- ELDERFIELD H. & GREAVES M.J. 1981 – Negative cerium anomalies in the rare earth element patterns of oceanic ferromanganese nodules. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 55 (1): 163–170.
- ELDERFIELD H., UPSTILL-GODDARD R. & SHOLKOVITZ E.R. 1990 – The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 971–991.
- ERCIT T.S. 2002 – The mess that is “allanite”. *Canad. Mineralog.*, 40: 1411–1419.
- FELITSYN S. & MORAD S. 2002 – REE patterns in latest Neoproterozoic-early Cambrian phosphate concretions and associated organic matter. *Chem. Geol.*, 187: 257–265.
- FENDORF S. & FENDORF M. 1996 – Sorption mechanism of lanthanum on oxide minerals. *Clay. Clay Miner.*, 44 (2): 220–227.
- FLEET A.J. 1984 – Aqueous and sedimentary geochemistry of the rare earth elements. [W:] Henderson P. (red.), *Rare Earth Element Geochem. Dev. Geochem.*, 2: 343–369.

- FRIETSCH R. & PERDAHL J.-A. 1995 – Rare earth elements in apatite and magnetite in Kirunatype iron ores and some other iron ore types. *Ore Geol. Rev.*, 9 (6): 489–510.
- GALÁN E., FERNÁNDEZ-CALIANI J.C., MIRAS A., APARICIO P. & MÁRQUEZ M.G. 2007 – Residence and fractionation of rare earth elements during kaolinization of alkaline peraluminous granites in NW Spain. *Clay Miner.*, 42 (3): 341–352.
- GALBARCZYK-GĄSIOROWSKA L. 2010 – Rare Earth Element mobility in a weathering profile – a case study from the Karkonosze Massif (SW Poland). *Acta Geol. Pol.*, 60 (4): 599–616.
- GENG A., ZHANG S. & HOILAND H. 1998 – Complex behaviour of trivalent rare earth elements by humic acids. *J. Environ. Sci.*, 10 (3): 302–308.
- GNANDI K. & TOBSCHALL H.J. 2003 – Distribution patterns of rare-earth elements and uranium in tertiary sedimentary phosphorites of Hahotie-Kpogame, Togo. *J. Afr. Earth Sci.*, 37 (1–2): 1–10.
- GOLDBERG S., FORSTER H.S. & GODFREY C.L. 1996 – Molybdenum adsorption on oxides, clay minerals, and soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60 (2): 425–432.
- GOLDICH S.S. 1938 – A study in rock-weathering. *J. Geol.*, 46 (1): 17–58.
- GOLDSCHMIDT V.M. 1937 – The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. *J. Chem. Soc.*, 49: 655–673.
- GOLDSCHMIDT V.M. 1958 – *Geochemistry*. Oxford University Press, Oxford, England, s. 730.
- GOUVEIA M.A., PRUDENCIO M.I., FIGUEIREDO M.O., PEREIRA L.C.J., WAERENBORGH J.C., Morgado I., Pena T. & Lopes A. 1993 – Behavior of REE and other trace and major elements during weathering of granitic rocks, Évora, Portugal. *Chem. Geol.*, 107 (3–4): 293–296.
- GRAMACCIOLI C.M., DIELLA V. & DEMARTIN F. 1999 – The role of fluoride complexes in REE geochemistry and the importance of 4f electrons: some examples in minerals. *Eur. J. Miner.*, 11 (6): 983–992.
- RANDJEANLECUYER P., FEIST R. & ALBAREDE F. 1993 – Rare-earth elements in old biogenic apatites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57 (11): 2507–2514.
- GREENWOOD N.N. & EARNSHAW A. 1984 – *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, New York, NY, USA, 2nd edition.
- GROMET P.L. & SILVER L.T. 1983 – Rare earth element distributions among minerals in a granodiorite and their petrogenetic implications. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47 (5): 925–939.
- GRYBOS M., DAVRANCHE M., GRUAU G. & PETITJEAN P. 2007 – Is trace metal release in wetland soils controlled by organic matter mobility or Fe-oxhydroxides reduction? *J. Colloid Interf. Sci.*, 314 (2): 490–501.
- GU Z.M., WANG X.R., GU X.Y., CHENG J., WANG L.S., DAI L.M. & CAO M. 2001 – Determination of stability constants for rare earth elements and fulvic acids extracted from different soils. *Talanta*, 53 (6): 1163–1170.
- HARDY M. & CORNU S. 2006 – Location of natural trace elements in silty soils using particle-size fractionation. *Geoderma*, 133: 295–308.
- HASKIN L. & GEHL M.A. 1962 – Rare-earth distribution in sediments. *J. Geophys. Res.*, 67 (6): 2537–2541.
- HE J., LU CH-W., XUE H-X., LIANG Y., BAI S., SUN Y., SHEN L-L., MI N. & FAN Q-Y. 2010 – Species and distribution of rare earth elements in the Baotou section of the Yellow River in China. *Environ. Geochem. Health*, 32: 45–58.
- HENDERSON P. 1983 – General geochemical properties and abundances of the rare earth elements. [W:] Henderson P. (red.), *Rare Earth Element Geochemistry*. Elsevier Sci., 1–29.
- HENDERSON P. 1984 – *Rare earth element geochemistry*. Amsterdam, Elsevier: 293.
- HU Y., VANHAECKE F., MOENS L., DAMS R., DEL CASTILHO P. & JAPENGA J. 1998 – Determination of the aqua regia soluble content of rare earth elements in fertilizer, animal fodder phosphate and manure samples using inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 373 (1): 95–105.
- HU X., DING Z., CHEN Y., WANG X. & DAI L. 2002 – Bioaccumulation of lanthanum and cerium and their effects on the growth of wheat (*Triticum aestivum* L.) seedlings. *Chemosphere*, 48 (6): 621–629.
- HU X., WANG X.-R., WANG C. 2006a – Bioaccumulation of lanthanum and its effect on growth of maize seedlings in a red loamy soil. *Pedosphere*, 16 (6): 799–805.
- HU Z., HANEKLAUS S., SPAROVEK G. & SCHNUG E. 2006b – Rare earth elements in soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 37 (9–10): 1381–1420.
- HUANG C. & GONG Z.T. 2001 – Geochemical implication of rare earth elements in process of soil development. *J. Rare Earths*, 19 (1): 57–62.
- HUANG C. & WANG C. 2004 – Geochemical characteristics and behaviors of rare earth elements in process of Vertisol development. *J. Rare Earths*, 22 (4): 552–557.
- HUMMEL E., BERNER U., CURTI E. & THOENEN A. 2008 – *Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base*, Nagra, Wettingen, Switzerland.
- HUGHES J.M., CAMERON M., MARIANO A.N. 1991 – Rare-earth-element ordering and structural variations in natural rare-earth-bearing apatites. *Am. Miner.*, 76 (7/8): 1165–1173.
- INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY 1970 – *Nomenclature of inorganic chemistry*. Issued by the Commission on the Nomenclature of Inorganic chemistry. London.
- IQDARI A. 1992 – *La diffusion des terres rares légères et du strontium dans les apatites. Mécanismes de l'enrichissement en terres rares des phosphates naturels*. Thesis of the University Paris VI, Paris, s. 187.
- JAMAGNE M. & PÉDRO G. 1981 – Les phénomènes de migration et d'accumulation de particules au cours de la pédogenèse sur les formations limoneuses du Nord de la France. Essai de caractérisation du processus de 'lessivage'. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, série D*, 292: 1329–1332.
- JONASSON R.G., BANCROFT G.M. & BOATNER L.A. 1988 – Surface reactions of synthetic, endmember analogues of monazite, xenotime and rhabdophane, and evolution of natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52 (3): 767–770.
- KABATA-PENDIAS A. & PENDIAS H. 1999 – *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. PWN, Warszawa, s. 398.
- KABATA-PENDIAS A. & MUKHEREE A.B. 2007 – *Trace Elements from Soil to Human*. Springer, 1–550.
- KABATA-PENDIAS A. & SZTEKE B. 2012 – *Pierwiastki śladowe w geo- i biosferze*. IUNG-PIB, Puławy: 233–239.
- KANAZAWA Y. & KAMITANI M. 2006 – Rare earth minerals and resources in the world. *J. Alloys Compd.*, 408: 1339–1343.
- KAWASAKI A., KIMURA R. & ARAI S. 1998 – Rare earth elements and other trace elements in wastewater treatment sludges. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 44 (3): 433–441.
- KLUNGNESS G.D. & BYRNE R. H. 2000 – Comparative hydrolysis behavior of the rare earths and yttrium: the influence of temperature and ionic strength. *Polyhedron*, 19 (1): 99–107.
- KOEPPEKASTROP D., DECARLO E.H. 1993 – Uptake of rare-earth elements from solution by metal-oxides. *Environ. Sci. Technol.*, 27 (9): 1796–1802.
- KOPPI A.J., EDIS R., FIELD D.J., GEERING H.R., KLESSA D.A. & COCKAYNE D.J.H. 1996 – Rare earth element trends and cerium-uranium-manganese associations in weathered rock from Koongarra, Northern Territory, Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60 (10): 1695–1707.
- KRAIMER R.A., MONGER H.C., STEINER R.L. 2005 – Mineralogical distinctions of carbonates in desert soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 69 (6): 1773–1781.
- LAND M., ÖHLANDER B., INGRI J. & THUNBERG J. 1999 – Solid speciation and fractionation of rare earth elements in a spodosol profile from northern Sweden as revealed by sequential extraction. *Chem. Geol.*, 160 (1–2): 121–138.
- LATIMER W.M. 1938 – *The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solution*. Prentice-Hall, New-York. s. 265.
- LAUFER F., YARIV S. & STEINBERG M. 1984 – The adsorption of quadrivalent cerium by kaolinite. *Clay Miner.*, 19: 137–149.
- LAVEUF C., CORNU S. & JUILLOT F. 2008 – Rare earth elements as tracers of pedogenetic processes. *CR Geosciences*, 340 (8): 523–532.
- LAVEUF C. & CORNU S. 2009 – A review of Rare Earth Elements to trace pedogenetic processes. *Geoderma*, 154 (2009): 1–12.
- LÉCUYER C., GRANDJEAN P., BARRAT J.-A., NOLVAK J., EMIG C., FLORENTIN P. & ROBARDET M. 1998 – $\delta^{18}\text{O}$ and REE contents of phosphatic brachiopods: a comparison between modern and lower Paleozoic populations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62 (14): 2429–2436.
- LEE J.H. & BYRNE R.H. 1993 – Complexation of trivalent rare earth elements (Ce, Eu, Gd, Tb, Yb) by carbonate ions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57 (2): 295–302.
- LI F.L., SHAN X.Q., ZHANG T.H. & ZHANG S.Z. 1998 – Evaluation of plant availability of rare earth elements in soils by chemical fractionation and multiple regression analysis. *Environ. Pollut.*, 102 (2–3): 269–277.
- LI X., HAN Z., YANG D. & CHEN Y. 2006 – REE geochemistry of Xiashu Loess in Zhenjiang, Jiangsu Province. *Acta Pedologica Sinica*, 43 (1): 1–7.
- LINDSAY W.L. 1991 – Iron-oxide solubilization by organic-matter and its effect on iron availability. *Plant and Soil*, 130 (1–2): 27–34.
- LING Q. & LIU C. 2002 – Review of rare earths and fluid-rock interaction. *J. Rare Earths*, 20 (6): 570–578.
- LINSLATA P., FRANCA E.P. & EISENBUD M. 1985 – Determination of the human intake of thorium and light earth elements from high natural and typical radiation environments. [W:] Hemphill D.D. (red.), *Trace substances and environmental health*. University of Missouri, Columbia, 19: 257–263.
- LIS J. & PASIECZNA A. 1995 – *Atlas geochemiczny Polski 1 : 2 500 000*. Państw. Inst. Geol., Agencja Wyd. A. Grzegorzcyk, Warszawa.
- LIU Z. 1988 – Rare earth elements in soil. [W:] Guo B.S., Zhu W.M., Xiong B.K., Ji Y.J., Liu Z. & Wu Z.M. (red.), *Rare Earth Elements in*

- Agriculture (in Chinese). China Agricultural Science and Technology Press, Beijing: 22–44.
- LIU Y.G., MIAH M.R.U. & SCHMIDT R.A. 1988 – Cerium: A chemical tracer for paleo-oceanic redox conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52: 1361–1371.
- MA Y.-J., HUO R.-K., LIU C.-Q. 2002 – Speciation and fractionation of rare earth elements in a lateritic profile from southern China: identification of the carriers of Ce anomalies. Proceedings of the Goldschmidt Conference, Davos, Switzerland.
- MAŁECKA K. 2012 – Zmienność geochemiczna lekkich i ciężkich pierwiastków ziem rzadkich w osadach wybranych jezior polodowcowych w Polsce. Wydział Geologii UW – rozprawa doktorska.
- MARKER A. & DE OLIVEIRA J.J. 1994 – Climatic and morphological control of rare earth element distribution in weathering mantles on alkaline rocks. *Catena*, 21 (2–3): 179–193.
- MARQUES, J.J.G.D.S.E.M., 2000 – Trace element distributions in Brazilian Cerrado soils at the landscape and micrometer scale. Thesis of the Purdue University, West Lafayette, s. 173.
- MARTIN C.E. & McCULLOCH M.T. 1999 – Nd-Sr isotopic and trace element geochemistry of river sediments and soils in a fertilized catchment, New South Wales, Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63 (2): 287–305.
- Mc LENNAN S.M. 1989 – Rare-earth elements in sedimentary-rocks - influence of provenance and sedimentary processes. *Rev. Mineral.*, 21: 169–200.
- Mc LENNAN S.M. & TAYLOR S.R. 1979 – Rare earth element mobility associated with uranium mineralisation. *Nature*, 282 (5736): 247–250.
- Mc LENNAN S.M., TAYLOR S.R. & McCULLOCH M.T. 1983 – Geochemistry of loess, continental crustal composition and crustal model ages. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47 (11): 1897–1905.
- MIAO L., XU R. & XU J. 2007 – Geochemical characteristics of rare earth elements (REEs) in the soil-plant system in West Guangdong Province. *Acta Pedologica Sinica*, 44 (1): 54–62.
- MICHARD A., BEAUCAIRE C. & MICHARD G. 1987 – Uranium and rare earth elements in CO₂-rich waters from Vals-les-Bains (France). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51 (4): 901–909.
- MILLERO F.J. 1992 – Stability constants for the formation of rare earth-inorganic complexes as a function of ionic strength. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56 (8): 3123–3132.
- MINARIK L., ZIGOVA A., BENDL J., SKRIVAN P. & STASTNY M. 1998 – The behaviour of rare-earth elements and Y during the rock weathering and soil formation in the Ricany granite massif, Central Bohemia. *Sci. Total Environ.*, 215 (1–2): 101–111.
- MOSSER C. 1980 – Etude géochimique de quelques éléments traces dans les argiles des altérations et des sédiments. Thesis of the University of Strasbourg, Strasbourg, s. 229.
- NAGAO S., RAO R.R., KILLEY R.W.D. & YOUNG J.L. 1998 – Migration behavior of Eu (III) in sandy soil in the presence of dissolved organic materials. *Radiochim. Acta*, 82 (1): 205–211.
- NESBITT H.W. & MARKOVICS G. 1997 – Weathering of granodioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61 (8): 1653–1670.
- NESBITT H.W. 1979 – Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature*, 279 (5710): 206–210.
- NGUYEN KHA & PAQUET H. 1975 – Mécanismes d'évolution et de redistribution des minéraux argileux dans les pélosols. *Sci. Géol. Bull.*, 28 (1): 15–28.
- NIKONOV V.V., LUKINA N.V. & FRONTAS'eva M.V. 1999 – Trace elements in Al-Fe-humus podzolic soils subjected to aerial pollution from the copper-nickel production industry in conditions of varying lithogenic background. *Eurasian Soil Sci.*, 32 (3): 338–349.
- ÖHLANDER B., LAND M., INGRI J. & WIDERLUND A., 1996 – Mobility of rare earth elements during weathering of till in northern Sweden. *Appl. Geochem.*, 11 (1–2): 93–99.
- OHTA A. & KAWABE I. 2001 – REE(III) adsorption onto Mn dioxide (d-MnO₂) and Fe oxyhydroxide: Ce(III) oxidation by d-MnO₂. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65 (5): 695–703.
- ORRIS G.J. & GRAUCH R.I. 2002 – Rare Earth Elements Mines, Deposits and Occurrences. U.S. Geol. Surv. Open-File Report, 2–189.
- PALUMBO B., BELLANCA A., NERI R. & ROE M.J. 2001 – Trace metal partitioning in Fe-Mn nodules from Sicilian soils, Italy. *Chem. Geol.*, 173 (4): 257–269.
- PAŁASZ A. & CZEKAJ P. 2000 – Toxicological and cytophysiological aspects of lanthanides action. *Acta Biochim. Pol.*, 47: 1107–1114.
- PANAHI A., YOUNG G.M. & RAINBIRD R.H. 2000 – Behavior of major and trace elements (including REE) during Paleoproterozoic pedogenesis and diagenetic alteration of an Archaean granite near Ville Marie, Quebec, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64 (13): 2199–2220.
- PALMER M.R. 1985 – Rare earth elements in foraminifera tests. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 73: 285–298.
- PAN Y.M., FLEET M.E. & BARNETT R.L. 1994 – Rare-earth mineralogy and geochemistry of the Mattagami Lake volcanogenic massive sulfide deposit, Quebec. *Canadian Mineral.*, 32: 133–147.
- PANG J. 1999 – Geochemical behaviour of rare earth elements in Jianchaling ore deposit in Shaanxi Province. *J. Rare Earths*, 17 (3): 206–217.
- PARKS G.A. 1965 – The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. *Chem. Rev.*, 65 (2): 177–198.
- PAULO A. 1999 – Pierwiastki ziem rzadkich pod koniec XX wieku. *Prz. Geol.*, 47 (1): 34–42.
- PAPOULIS D., TSOLIS-KATAGAS P. & KATAGAS C. 2004 – Monazite alteration mechanisms and depletion measurements in kaolins. *Appl. Clay Sci.*, 24 (3–4): 271–285.
- PHILPOTTS J.A. 1970 – Redox estimation from a calculation of Eu²⁺ and Eu³⁺ concentrations in natural phases. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 9 (3): 257–268.
- PICARD S., LECUYER C., BARRAT J.-A., GARCIA J.-P., DROMART G. & SHEPPARD S.M.F. 2002 – Rare earth element contents of Jurassic fish and reptile teeth and their potential relation to seawater composition (Anglo-Paris Basin, France and England). *Chem. Geol.*, 186 (1–2): 1–16.
- PIPER D.Z. 1974 – Rare earth elements in ferromanganese nodules and other marine phases. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38 (7): 1007–1022.
- POLAŃSKI A. & SMULIKOWSKI K. 1969 – Geochemia. Wydaw. Geol., Warszawa.
- POLAŃSKI A. 1988 – Podstawy Geochemii. Wydaw. Geol., Warszawa: 494–505.
- PRUDENCIO M.I., BRAGA M.A.S. & GOUVEIA M.A. 1993 – REE mobilization, fractionation and precipitation during weathering of basalts. *Chem. Geol.*, 107 (3–4): 251–254.
- PRICE D.G. 1995 – Weathering and weathering processes. *Q. J. Eng. Geol.*, 28: 243–252.
- POURRET O., DAVRANCHE M., GRUAU G. & DIA A. 2007a – Competition between humic acid and carbonates for rare earth element-complexation. *J. Colloid Interf. Sci.*, 305 (1): 25–31.
- POURRET O., DAVRANCHE M., GRUAU G. & DIA A. 2007b – Rare earth elements complexation with humic acid. *Chem. Geol.*, 243 (1–2): 128–141.
- PAQUETTE J. & REEDER R.J. 1995 – Relationship between surface structure, growth mechanism, and trace element incorporation in calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59 (4): 735–749.
- RAN Y. & LIU Z. 1992 & Specific adsorption of trivalent La, Ce and Y by soils and ferromanganese oxides and its mechanism. *Pedosphere*, 2 (1): 13–22.
- RAN Y. & LIU Z. 1999 – Contents and distribution of rare earth elements in main types of soil in China. *J. Rare Earths*, 17 (3): 213–217.
- RANKIN P.C. & CHILDS C.W. 1976 – Rare-earth elements in iron-manganese concretions from some New Zealand soils. *Chem. Geol.*, 18 (1): 55–64.
- REEDER R.J. & AMERICA M.S.O. 1983 – Carbonates: mineralogy and chemistry. *Reviews in Mineralogy*, vol. 11. Mineral. Soc. Am., Washington D.C., s. 499.
- ROALDSET E. 1975 – Rare earth element distributions in some Precambrian rocks and their phyllosilicates, Numedal, Norway. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39 (4): 455–469.
- ROLLINSON H. 1993 – Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation.
- RONOV A.B., BALASHOV Y.A. & MIGDISOV A.A. 1967 – Geochemistry of rare earths in sedimentary cycle. *Geochem. Internat. USSR*, 4 (1): 1–17.
- RYDER P. & NOWAK M. 2015 – Przegląd głównych minerałów pierwiastków ziem rzadkich – złoto XXI wieku. *Prz. Geol.* 63 (6): 348–362.
- RYKA W. & MALISZEWSKA A. 1991 – Słownik Petrograficzny. Wydaw. Geol., Warszawa.
- SJÖBLOM Å., HÅKANSSON K. & ALLARD B. 2004 – River water metal speciation in a mining region – the influence of wetlands, liming, tributaries, and groundwaters. *Water, Air, and Soil Poll.*, 152: 173–194.
- SAUER D., SPONAGEL H., SOMMER M., GIANI L., JAHN R. & STAHR K. 2007 – Podzol: soil of the year 2007. A review on its genesis, occurrence, and functions. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 170 (5): 581–597.
- SCHWERTMANN U. 1991 – Solubility and dissolution of iron-oxides. *Plant and Soil*, 130: 1–25.
- SCHWERTMANN U. & FISCHER W.R. 1973 – Natural amorphous ferric hydroxide. *Geoderma*, 10 (3): 237–247.
- SCHWERTMANN U. & FECHTER H. 1982 – The point of zero charge of natural and synthetic ferrihydrites and its relation to adsorbed silicate. *Clay Minerals*, 17: 471–476.
- SMEDLEY P.L. 1991 – The geochemistry of rare earth elements in groundwater from the Carnmenellis area, southwest England. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55 (10): 2767–2779.
- SONKE J.E. 2006 – Lanthanide-humic substances complexation. II. Calibration of Humic Ion-Binding Model V. *Environ. Sci. Technol.*, 40 (24): 7481–7487.

- SPOSITO G. 1989 – The Chemistry of Soils. Oxford University Press, England, s. 304.
- STEINMANN M. & STILLE P. 1997 – Rare earth element behavior and Pb, Sr, Nd isotope systematics in a heavy metal contaminated soil. *Appl. Geochem.*, 12 (5): 607–623.
- TAKAHASHI Y., SHIMIZU H., USUI A., KAGI H. & NOMURA M. – 2000 – Direct observation of tetravalent cerium in ferromanganese nodules and crusts by X-ray-absorption near-edge structure (XANES). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64 (17): 2929–2935.
- TAKAHASHI Y., SAKASHIMA T. & SHIMIZU H. 2003 – Observation of tetravalent cerium zircon and its reduction by radiation effect. *Geophys. Res. Lett.*, 30 (3): art. nr 1137.
- TANAKA K., AKAGAWA F., YAMAMOTO K., TANI Y., KAWABE I. & KAWAI T. 2007 – Rare earth element geochemistry of Lake Baikal sediment: its implication for geochemical response to climate change during the Last Glacial/Interglacial transition. *Q. Sci. Rev.*, 26: 1362–1368.
- TAUNTON A.E., WELCH S.A. & BANFIELD J.F. 2000 – Geomicrobiological controls on light rare earth element, Y and Ba distributions during granite weathering and soil formation. *J. Alloys Compd.*, 303–304: 30–36.
- TERTRE E., BERGER G., CASTET S., LOUBET M. & GIFFAUT E. 2005 – Experimental sorption of Ni^{2+} , Cs^+ and Ln^{3+} onto a montmorillonite up to 150°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69 (21): 4937–4948.
- TERTRE E., BERGER G., SIMONI E., CASTET S., GIFFAUT E., LAUBET M. & CATALETTE H. 2006 – Europium retention onto clay minerals from 25 to 150°C: experimental measurements, spectroscopic features and sorption modelling. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70 (18): 4563–4578.
- TERTRE E., HOFMANN A. & BERGER G. 2008 – Rare earth element sorption by basaltic rock: experimental data and modeling results using the “generalised composite approach”. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72 (4): 1043–1056.
- TOPP S.E., SALBU B., ROALDSET E. & JØRGENSEN P. 1984 & Vertical distribution of trace elements in laterite soil (Suriname). *Chem. Geol.*, 47 (1–2): 159–174.
- TOUTAIN F. 1974 – Etude écologique de l’humification dans les hêtraies acidiphiles. Thesis of the University Nancy I, Nancy, s. 114.
- TOWELL D.G., SPIRN R.V. & WINCHESTER J.W. 1969 – Europium anomalies and the genesis of basalt: a discussion. *Chem. Geol.*, 4 (3–4): 461–464.
- TURNER D.R., WHITFIELD M. & DICKSON A.G. 1981 – The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and sea water at 25°C and 1 atm pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45 (6): 855–881.
- TYLER G. 2004a – Rare earth elements in soil and plant systems—a review. *Plant and Soil*, 267 (1–2): 191–206.
- TYLER G. 2004b – Vertical distribution of major, minor, and rare elements in a Haplic Podzol. *Geoderma*, 119 (3–4): 277–290.
- TYLER G. & OLSSON T. 2001 – Concentrations of 60 elements in the soil solution as related to the soil acidity. *Europ. J. Soil Sci.*, 52 (1): 151–165.
- UYSAL I.T. & GOLDING S.D. & 2003 – Rare earth element fractionation in authigenic illite-smectite from Late Permian clastic rocks, Bowen Basin, Australia: implications for physico-chemical environments of fluids during illitization. *Chem. Geol.*, 193: 167–179.
- VOLOKH A.A., GORBUNOV A.V., GUNDORINA S.F., REVICH B.A., FRONTASYEVA M.V. & PAL C.S. 1990 – Phosphorus-fertilizer production as a source of rare-earth elements pollution of the environment. *Sci. Total Environ.*, 95: 141–148.
- WAHID P.A., KAMALAM N.V., PRABHU R.K., SEK HAR J.K., VIJAYALAKSHMI S., MAHALINGAM T.R. & KUMAR C.E.A. 2003 – Rare earth element fluxes in diverse soils and their absorption by coconut palm. *J. Plant Nutr.*, 26 (7): 1427–1438.
- WALTER A.-V. 1991 – Caractérisation géochimique et minéralogique de l’altération de la carbonatite du complexe alcalin de Juquia (Brésil) – Comportement des terres rares dans les minéraux phosphates. Thesis of the University of Aix-Marseille, Aix-Marseille, s. 247.
- WAN Y. & LIU C. 2005 – Study on adsorption of rare earth elements by kaolinite. *J. Rare Earths*, 23 (3): 377–381.
- WANG Q., HUANG B., GUAN Z., YANG L. & LI B. 2001 – Speciation of rare earth elements in soil by sequential extraction then HPLC coupled with visible and ICP-MS detection. *Fresen. J. Anal. Chem.*, 370 (8): 1041–1047.
- WANG L., LIANG T., DING S., ZHANG C., ZHANG G. & WANG X. 2005 – Biogeochemical cycle and residue of extraneous rare earth elements in agricultural ecosystem. *J. Rare Earths*, 22 (5): 701–706.
- WATSON E.B. & GREEN T.H. 1981 – Apatite/liquid partition coefficients for the rare earth elements and strontium. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 56: 405–421.
- WEN B., SHAN X.-Q., LIN J.-M., TANG G.-G., BAI N.-B., YUAN D.-A. 2002 – Desorption kinetics of Yttrium, Lanthanum, and Cerium from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 66: 1198–1206.
- WEST L.T., DREES L.R., WILDING L.P. & RABENHORST M.C. 1988 – Differentiation of pedogenic and lithogenic carbonate forms in Texas. *Geoderma*, 43 (2–3): 271–287.
- WILDE P., QUINBY M.S. & ERDTMANN B.D. 1996 – The whole-rock cerium anomaly: a potential indicator of eustatic sea-level changes in shales of the anoxic facies. *Sedim. Geol.*, 101: 43–53.
- WOOD S.A. 1990 – The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium: 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters. *Chem. Geol.*, 82: 159–186.
- WRIGHT J., SCHRADER H. & HOLSER W.T. 1987 – Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51: 631–644.
- WYTTENBACH A., FURRER V., SCHLEPPI P. & TOBLER L. 1998 – Rare earth elements in soils and in soil-grown plants. *Plant Soil*, 199: 267–273.
- XING B. & DUDAS M.J. 1993 – Trace and rare earth element content of white clay soils of the Three River Plain, Heilongjiang Province, P.R. China. *Geoderma*, 58 (3–4): 181–199.
- XIJIE L., ZIAN F., JINXING D. & QUANCHENG L. 1986 – Studies on the application of rare earth elements on the narcissus. *J. Fujian Agric. College*, 15: 246–251.
- XU X., ZHU W., WANG Z. & WITKAMP G.-J. 2002 – Distribution of rare earth and heavy metals in field-grown maize after application of rare earth-containing fertilizer. *Sci. Total Environ.*, 239: 97–105.
- YAMASAKI S.-I., TAKEDA A., NANZYO M., TANIYAMA I. & NAKAI M. 2001 – Background levels of trace and ultra-trace elements in soils of Japan. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 47 (4): 755–765.
- YAN X.P., KERRICH R. & HENDRY M.J. 1999 – Sequential leachates of multiple grain size fractions from a clay-rich till, Saskatchewan, Canada: implications for controls on the rare earth element geochemistry of porewaters in an aquitard. *Chem. Geol.*, 158 (1–2): 53–79.
- ZAPATA F. & ROY R.N. 2004 – Use of phosphate rocks for sustainable agriculture. *Fertilizer and Plant Nutrition, Bulletin 13*. FAO Land and Water Development Division and the International Atomic Energy Agency, Rome, s. 172.
- ZHANG J., ISHII T., YOSHIDA S. & LIU C.Q. 1999 – Rare earth element chemistry of rain water. *Proceedings of the 5th International Symposium on Geochemistry of the Earth’s Surface*, Reykjavik, Iceland, 15–20 August 1999. A.A. Balkema, Rotterdam Netherlands: 347–350.
- ZHANG S. & SHAN X. 2001 – Speciation of rare earth elements in soil and accumulation by wheat with rare earth fertilizer application. *Environ. Poll.*, 112 (3): 395–405.
- ZHANG F.S., YAMASAKI S. & KIMURA K. 2001 – Rare earth element content in various waste ashes and the potential risk to Japanese soils. *Environ. Internat.*, 27 (5): 393–398.
- ZHONG S. & MUCCI A. 1995 – Partitioning of rare earth elements (REEs) between calcite and seawater solutions at 25°C and 1 atm, and high dissolved REE concentrations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 443–453.
- ZHOU H., WANG B.-S., HUAZHENG G., LAI Y.-J., YOU C.-F., WANG J. & YANG H.-J. 2009 – Constraints from strontium and neodymium isotopic ratios and trace elements on the sources of the sediments in Lake Huguang Maar. *Quater. Res.*, 72: 289–300.

Praca wpłynęła do redakcji 13.05.2015 r.
Akceptowano do druku 8.02.2016 r.