

WSTĘP

Od lat 90. XX wieku europejskie służby geologiczne gromadzą wspólne dane dotyczące występowania pierwiastków i związków chemicznych w środowiskach powierzchniowych Ziemi oraz zagrożeń powodowanych przez ich nadmierne koncentracje lub deficyt. Celem prac jest z jednej strony określenie tła geochemicznego pierwiastków w glebach, podglebiu, osadach strumieniowych i wodach powierzchniowych w skali kontynentu europejskiego, z drugiej – próba opracowania jednolitych międzynarodowych standardów do oceny zanieczyszczeń tych środowisk. Wcześniejsze dane nie mogą być ze sobą porównywane, ponieważ służby poszczególnych krajów stosowały różne sposoby pobierania próbek oraz odmienne metody analityczne, kryteria interpretacji wyników i oceny ryzyka zdrowotnego.

W wyniku kilkuletniej realizacji projektu FOREGS (*Forum of European Geological Surveys*) międzynarodowa grupa geochemików opracowała dwutomowy *Atlas geochemiczny Europy* (Salminen, red., 2005; De Vos, Tarvainen, red., 2006) zawierający podstawowe informacje o charakterystyce geochemicznej gleb, wód powierzchniowych i osadów strumieniowych na terenie całego kontynentu. Badania gleb użytkowanych rolniczo były prowadzone tylko w krajach nadbałtyckich (Reimann i in., 2003).

Projekt GEMAS (*GEochemical Mapping of Agricultural Soils and Grazing Lands in Europe*) skupia się na badaniu gleb użytków rolnych i jest kolejnym wspólnym opracowaniem grupy ekspertów *EuroGeoSurveys* zrealizowanym w latach 2008–2013 w kooperacji z organizacjami zewnętrznymi (*Alterra* z Holandii, *Norwegian Forest and Landscape Institute*, *CSIRO Land and Water* z Australii, a także z ministerstwami środowiska i wydziałami uniwersyteckimi nauk o Ziemi kilku krajów).

Próbki gleb z terenu Polski w ramach projektu GEMAS pobrali: **Przemysław Dobek, Aleksandra Dusza-Dobek, Tomasz Gliwicz, Piotr Kaszycki, Paweł Kwecko, Joanna Szymborska-Kaszycka.**

CEL PROJEKTU

Znajomość stanu gleb na terenach rolniczych jest bardzo istotna, ponieważ wpływa z jednej strony na ilość i jakość produkowanej żywności, z drugiej – na wszelkie decyzje prawne dotyczące użytkowania tych terenów. Informacje o stanie chemicznym gleb są również

wykorzystywane w innym zakresie, na przykład do ustalania źródeł pochodzenia zanieczyszczeń w żywności.

Celem projektu było określenie zawartości kilkudziesięciu pierwiastków chemicznych (i wybranych parametrów fizykochemicznych) w glebach na terenach pól uprawnych i trwałych użytków zielonych (łąk i pastwisk) Europy. Wartości tła geochemicznego poszczególnych pierwiastków chemicznych w glebach kontynentu europejskiego zmieniają się w szerokich granicach (niekiedy o kilka rzędów wielkości). W wielu rejonach gleby zawierają anomalne ilości substancji zanieczyszczających, które niosą zagrożenie środowiskowe i zdrowotne. Często jednak niedobory pierwiastków, podobnie jak ich nadmiar, mają równie poważny wpływ na funkcjonowanie roślin i zwierząt, a także zdrowie ludzi.

Projekt umożliwił zebranie informacji o zawartości wielu substancji w glebach na obszarze całej Europy, a ich zgromadzenie w jednolitej bazie danych będzie pomocne w opracowaniu i wdrażaniu dyrektywy glebowej (*Soil Protection Directive*) Unii Europejskiej.

Prezentowane opracowanie poświęcono analizie rozkładów przestrzennych wybranych pierwiastków i parametrów z terenu Polski, które nie były badane we wcześniejszych zdjęciach geochemicznych kraju. W pracy nie uwzględniono pierwiastków i parametrów, które były wcześniej oznaczane przy opracowaniu „Atlasu geochemicznego Polski” (Ag, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, p, Pb, S, Sr, Ti, V, Y, Zn i pH), a zawarte w nim mapy geochemiczne wykonano na podstawie badań 10 840 próbek gleb (przy gęstości opróbowania 1 próbka/25 km²). Wyniki badań tych pierwiastków wykonane w ramach projektu GEMAS zestawiono jedynie w tabeli 1. Z uwagi na bardzo małą częstość i brak zróżnicowania zawartości nie opracowano również map rozkładów przestrzennych metali szlachetnych i wszystkich pierwiastków grupy metali ziem rzadkich.

METODYKA BADAŃ

Zakres i warunki realizacji projektu GEMAS uzgodniono na kolejnych spotkaniach grup roboczych *EGS*. Służby geologiczne poszczególnych państw pokrywały koszty prac terenowych na obszarze swojego terytorium oraz koszt transportu próbek do laboratorium służby geologicznej Słowacji. Koszty analiz chemicznych zostały sfinansowane przez konsorcjum przemysłowe *Eurometaux – European Association of Metals* z siedzibą w Brukseli.

Pobieranie próbek. Na spotkaniu roboczym w Berlinie w marcu 2008 r. ustalono szczegóły realizacji projektu (procedury prac terenowych, rejestracji danych) oraz przeprowadzono szkolenie w zakresie pobierania próbek zgodnie z instrukcją Field Manual, (2008).

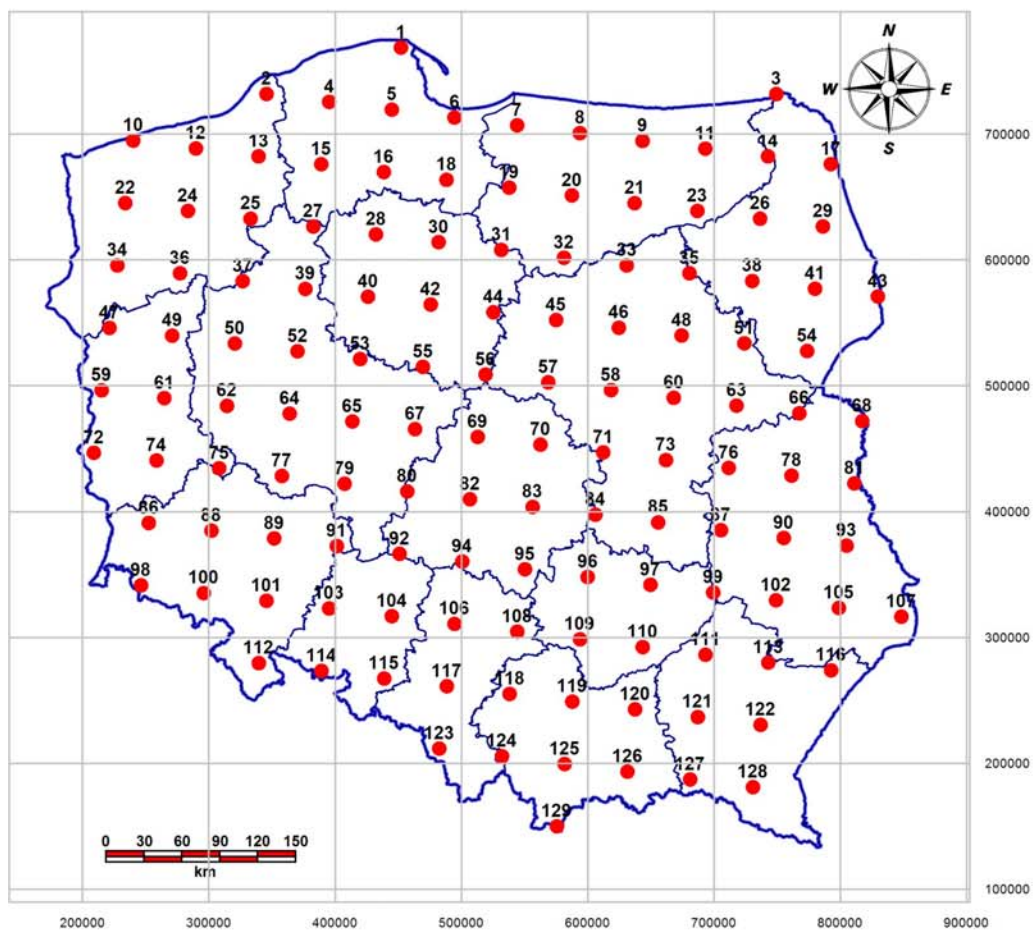
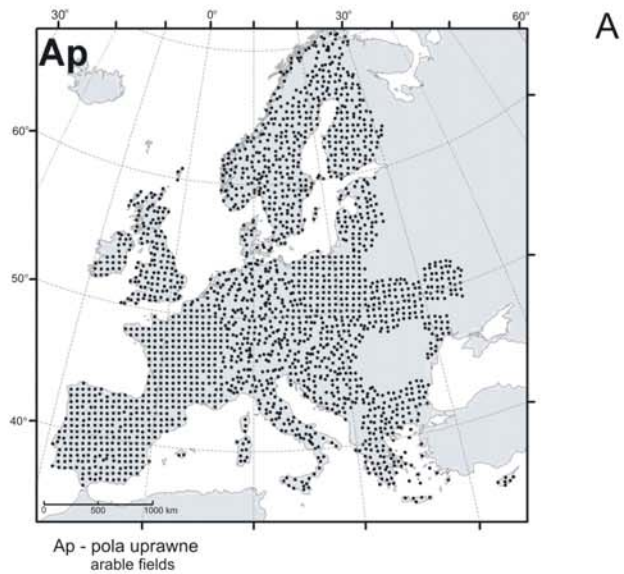


Fig. 1. Miejsca opróbowania gleb Europy (A) i Polski (B)
Sampling points of soils in Europe (A) and in Poland (B)

Pobranie gleb z terenu całej Europy przeprowadzono w sezonie letnim 2008 r. z regularną gęstością 1 próbka/2500 km² (fig. 1A, B). Na obszarze kontynentu wyznaczono poligony o rozmiarach 50 x 50 km. Próbki pobierane jak najbliżej środka poligonu reprezentowały przeważający w nim typ gleby. Pola orne lub trwałe użytki zielone wytypowane do pobrania próbek charakteryzowały się wymiarami nie mniejszymi niż 25 x 50 m, leżały na możliwie płaskim terenie (poza dolinami i zagłębieniami) i były w jak najmniejszym stopniu narażone na oddziaływanie czynników antropogenicznych. Wybór miejsca do pobierania próbek dyskwalifikowały:

- przekształcenia antropogeniczne terenu (rejonny składowisk i miejsca zrzutu ścieków widoczne lub wyczuwalne zapachem);
- instalacje i infrastruktura przemysłowa (minimalna odległość 2 km);
- autostrady i drogi (minimalna odległość 200 m);
- linie energetyczne (minimalna odległość 100 m).

Próbki gleb pobierano do torebek *Rilsan* (pokrytych warstwą teflonową) i opatrywano etykietami, na których kodowano kraj, numer próbki i sposób użytkowania (fig. 2A). Trzy pierwsze litery na etykiecie oznaczają państwo, cyfry – numer próbki, a ostatnie litery – sposób użytkowania – pole uprawne (Ap) lub trwały użytek zielony (Gr). Dodatkowo dokumentowano fotograficznie profil glebowy (fig. 2B).

Z każdego poligonu pobierano dwie próbki:

- próbkę gleby z warstwy ornej pola (0–20 cm); a gdy głębokość warstwy ornej była większa, to z profilu sięgającego jej dolnej granicy;
- próbkę gleby z warstwy trwałego użytku zielonego (0–10 cm) pozbawioną części korzeniowych roślin.

W miejscu pobierania próbek wyznaczano kwadrat o bokach 10 x 10 m. Próbkę zbiorczą pobierano z czterech naroży oraz środka kwadratu (podpróbki, fig. 3) stalowym szpadlem bez farby. Następnie podpróbki uśredniano poprzez mieszanie, usuwając z nich jednocześnie żwir, kamienie i korzenie. Po pobraniu próbki zbiorczej (o masie 2–2,5 kg) wewnątrz torebki umieszczano kartonik w foliowym opakowaniu z numerem próby (*tag*) i szczelnie zamykano specjalnym zaciskiem (*zip-lock*).

Po pobraniu dwudziestu próbek pobierano próbki kontrolne (duplikaty) z tego samego poligonu, z którego pobierano zwykłą próbkę. Miejsca pobierania duplikatów zmieniano



A



B

Fig. 2. Numeracja próbki (A) i profil glebowy (B)
Sample number (A) and soil profile (B)

nieznacznie poprzez przesunięcie o 1–2 m naroży i środka kwadratu, z którego pobrano wcześniej próbkę właściwą.

Na obszarze Polski próbki pobrano ze 129 poligonów (fig. 1B)(wg Pasieczna, Kwecko 2010).

Po pobraniu każdej próbki wypełniano jej kartę zawierającą datę, opis miejsca pobrania (nr próbki, rozmiar pola, typ uprawy, rodzaj podłoża) i współrzędne (rejestrowane w układzie WGS 84).

Przygotowanie próbek do badań. Po wysuszeniu próbki zostały dostarczone do laboratorium służby geologicznej Słowacji, gdzie przesiano je przez nylonowe sita o średnicy oczek <2 mm, zhomogenizowano i podzielono na podpróbki:

- 4 podpróbki o objętości 200 ml każda przeznaczono do celów archiwalnych;
- 2 podpróbki o objętości 100 ml każda oraz 4 podpróbki o objętości 50 ml każda przeznaczono do analiz chemicznych.

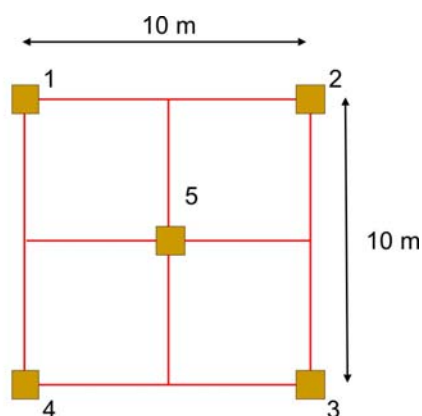


Fig. 3. Schemat pobierania próbki zbiorczej
Composite soil sampling scheme

Analizy chemiczne. Oznaczenia Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, In, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Rb, Re, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Ti, Tl, U, V, W, Y, Zn, Zr wykonano w laboratorium ACME Analytical Laboratories (Vancouver) w Kanadzie. Próbkę o masie 15 g roztwarzano w 90 ml wody królewskiej i utrzymywano przez 1 godzinę w kąpeli wodnej (95° C). Po schłodzeniu roztwór był dopełniany do 300 ml 5% HCl. Stosunek masy próbki do objętości roztworu wynosił 1 g na 20 ml. Analizy wykonano metodami: ICP-AES i ICP-MS (Reimann i in., 2010, Reimann i in., red., 2014). Wybrana metodyka mineralizacji próbek jest stosowana w badaniach gleb prowadzonych przez służby geologiczne dla celów opracowania przeglądowych atlasów geochemicznych obejmujących cały kontynent lub jego znaczne części (Reimann i in., 1998, 2003; Salminen, red. 2005; De Vos, Tarvainen, red., 2006; Evaluation..., 2009).

Odczyn gleb (w 0,01 M CaCl₂) i zawartość TOC (metodą wysokotemperaturowego spalania z detekcją IR) oznaczono w laboratorium służby geologicznej Norwegii, a wartość CEC w laboratorium służby geologicznej Słowacji.

Zestawienie zakresów zawartości analizowanych pierwiastków i parametrów w glebach Polski, ich zawartości przeciętnych (wyrażonych jako mediany) oraz granic oznaczalności zestawiono w tabeli 1, a porównanie ich parametrów statystycznych w glebach pól uprawnych i trwałych użytków zielonych przedstawiono na rysunkach (fig. 4–25).

Kontrola jakości. Poprawność wykonywanych oznaczeń chemicznych sprawdzano poprzez analizę certyfikowanych materiałów odniesienia (gleby australijskiej ORIS oraz gleby amerykańskiej SONE-1) z atestowaną zawartością badanych pierwiastków, analizę wewnętrznych próbek kontrolnych potwierdzających prawidłowe wykonywanie pomiarów instrumentalnych oraz próbek kontrolnych projektu GEMAS (sporządzonych oddzielnie dla gleb z pól i gleb trwałych użytków zielonych). Próbkę kontrolną projektu GEMAS (co 20. próbka) poddano badaniom w kilkunastu laboratoriach służb geologicznych krajów europejskich przed ich dołączeniem do serii analitycznych (Evaluation..., 2009; Reimann i in., red., 2014).

Opracowanie map geochemicznych. Podstawą opracowania map geochemicznych były zbiory punktów opróbowania o znanych współrzędnych, z przypisanymi atrybutami zawartości pierwiastków. Mapy geochemiczne B, Be, Bi, Ce, Cs, Ga, Hf, In, La, Mo, Nb, Rb, Sb, Sc, Se, Sn, Te, Th, Tl, TOC, U, W, Y i Zr z obszaru Polski zamieszczono na tablicach 1–25. Dane

geochemiczne przedstawiono w formie połączenia map punktowych (które obrazują zawartość pierwiastków w miejscach pobierania materiału glebowego) z mapami izoliniowymi prezentującymi przestrzenne trendy rozmieszczenia pierwiastków. Klasy zawartości na mapach izoliniowych dobrano stosując wartości percentyli (>90%), co pozwoliło na wskazanie obszarów o anomalnych zawartościach analizowanych pierwiastków.

Mapy izoliniowe są wynikiem operacji matematycznych w przyjętym modelu interpretacji i nie zawsze w szczegółach są zgodne z rzeczywistą koncentracją pierwiastka w danym punkcie. Precyzja odwzorowania rzeczywistego obrazu zawartości pierwiastków zależy od gęstości obserwacji (opróbowania) i jest konsekwencją skali mapy. Przedstawiony obraz geochemiczny należy traktować jedynie jako sygnał do podjęcia bardziej szczegółowych badań i określenia rzeczywistego zasięgu naturalnych lub antropogenicznych anomalii. Szczegółowe badania w odpowiedniej skali mogą wykazać, że obraz geochemiczny jest bardziej skomplikowany.

WYNIKI BADAŃ

B Bor

Wybrane informacje

Bor należy do pierwiastków śladowych w skałach skorupy ziemskiej, w których jego przeciętna zawartość wynosi od 10 do 17 mg/kg (Reimann i in., 1998; Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007). Gromadzi się w kwaśnych skałach magmowych (10–30 mg/kg) oraz w osadach morskich i biolitach (50–70 mg/kg w węglu). Wzbogacenie w bor węgla powoduje jego koncentrację w popiołach dochodzącą do 9000 mg/kg (De Vos, Tarvainen, red. 2006). Podczas procesów wietrzenia związki boru są łatwo rozpuszczalne, a powstające jony ulegają sorpcji przez minerały ilaste, łyszczyki i materię organiczną.

Źródła antropogeniczne

Bor stosuje się jako dodatek w produkcji stali utwardzanej, szkielek, półprzewodników, środków do prania (boraks), preparatów farmaceutycznych (kwas borowy) i kosmetycznych oraz jako barwnik do rakiet sygnałowych. Węglík boru (B₄C) jest używany jako materiał do wyrobu narzędzi oraz jako materiał pochłaniający neutrony w energetyce jądrowej. Ogniskami dużych stężeń boru są też ścieki, składowiska odpadów komunalnych i pogórníczych oraz składowiska popiołów elektrowni i zakładów chemicznych (Tomaszewska, 2010).

Gleby

Zawartość boru w glebach świata najczęściej mieści się w granicach 10–100 mg/kg (tab. 2). Gleby lekkie, piaszczyste wykazują jego mniejszą zawartość (5–20 mg/kg) w porównaniu z glebami ilastymi i próchnicznymi (30–80 mg/kg), które lepiej sorbuje ten pierwiastek, podobnie jak wiele innych. Cytowane zawartości są znacznie większe niż dane projektu GEMAS (tab. 2), gdzie oznaczaniu podlegała tylko część pierwiastka bardzo słabo rozpuszczalna w wodzie królewskiej.

Bor jest mikroelementem niezbędnym do życia roślin i wpływa na wiele procesów przemiany materii. Trafia do roztworu glebowego w wyniku wietrzenia minerałów (mik, turmalinu) w postaci kwasu borowego (H_3BO_3). Powyżej wartości pH 6,3 kwas borowy ulega dysocjacji, a powstały anion łączy się z dodatnio naładowanymi tlenkami żelaza i glinu, minerałami ilastymi i substancją organiczną. Kwas borowy jest też wchłaniany przez korzenie roślin z roztworu glebowego.

W większości gleb Polski badanych w ramach projektu GEMAS (90% próbek) zawartość boru nie przekracza 5 mg/kg (tabl. 1). Gleby pól uprawnych zawierają nieco mniej boru (mediana 2 mg/kg) niż gleby trwałych użytków zielonych (mediana 2,4 mg/kg) (fig. 4). Na południowym wschodzie kraju zaznaczają się lokalne wzbogacenia (5–8 mg/kg) z maksimum 10–11 mg/kg w glebach trwałych użytków zielonych dolin górnego Wieprza i Bugu oraz środkowego Sanu. Skałami macierzystymi tych gleb są holocenijskie mady rzeczne, torfy i namuły bogate w materię organiczną (3–5,8% TOC), która może sorbować bor, a jego źródłem są przypuszczalnie kredowe utwory węglanowe oraz przykrywające je czwartorzędowe lessy i gliny budujące ten region.

Podobną genezę mają przypuszczalnie anomalie boru (do 15 mg/kg) w glebach doliny dolnego Bugu i Noteci (do 22 mg/kg). W obydwu lokalizacjach wzbogacenie w bor wiąże się z ekstremalnymi zawartościami całkowitego węgla organicznego (odpowiednio 25% i 20%) sorbującego wiele pierwiastków.

W dolinie rzeki Płoni oraz w rejonie Sępopola na Pojezierzu Mazurskim anomalie boru występują w glebach rozwiniętych na czwartorzędowych utworach zastoiskowych.

Tabela 2
Table

Zawartość boru w glebach (mg/kg)
Boron content in soils (mg/kg)

	n	Zakres Range	Mediana Median	Rozkład Extraction	Źródło Source
Gleby świata Soils – worldwide data		10–100			Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007
Słowacja Slovakia	5189	<3–1622	61	t.	Čurlík, Šefčík, 1999
Litwa Lithuania	696	9–122	27,8	t.	Kadūnas et al., 1999
Europa – GEMAS projekt Europe – GEMAS project	4132	<0,5–49	2,5	a.r.	Reimann et al., eds., 2014
Polska – projekt GEMAS Poland – GEMAS project	258	<1–22	2	a.r.	Obecna praca This study

n – liczba próbek;
number of samples,

a.r. – woda królewska;
aqua regia,

t.– zawartość całkowita;
total content

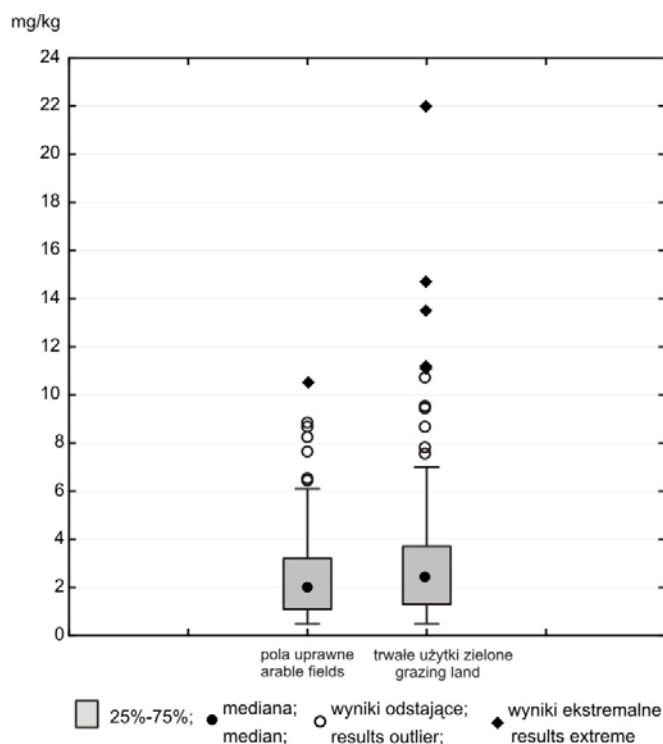


Fig. 4. Porównanie parametrów statystycznych zawartości boru w glebach pól uprawnych i trwałych użytków zielonych
Comparison of statistical parameters of boron content in arable fields and grazing land soils

Be Beryl

Wybrane informacje

Beryl (wraz ze strontem i barem) należy do grupy metali alkalicznych. Wykazuje właściwości oksyfilne i powiązanie z obiegiem węgla, co wpływa na jego rozkład w środowiskach lądowych (Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007). Zawartość berylu w skałach magmowych skorupy ziemskiej wynosi 1–3 mg/kg (De Vos, Tarvainen, red., 2006). Najwięcej tego pierwiastka gromadzą kwaśne skały wulkaniczne i osady ilaste (do 6 mg/kg). Wśród składników skał osadowych podwyższoną zawartością berylu charakteryzują się łyszczyki i minerały ilaste (szczególnie montmorylonit). Charakterystyczna jest jego kumulacja w lessach (do 2 mg/kg). Z uwagi na łatwość sorpcji berylu przez materię organiczną, może on koncentrować się w lignitach – do 6,9 mg/kg i w węglu – do kilkuset mg/kg (Veselý i in., 2002).

Źródła antropogeniczne

Beryl stosowany jest w różnych gałęziach przemysłu – do utwardzania stopów metali lekkich, w produkcji lamp rentgenowskich, fluorescencyjnych i neonowych, detektorów promieniowania, tranzystorów, rdzeni cewek, laserów oraz elementów do urządzeń mikrofalowych. Stopy berylu z miedzią, niklem i glinem są tworzywem do konstrukcji silników lotniczych, do wyrobu sprężyn w mechanizmach precyzyjnych, elektrycznych przekaźnikach i przełącznikach. Stopy berylowo-miedziowe służą do wyrobu nieiskrzących narzędzi niezbędnych w przemyśle petrochemicznym oraz w przemyśle elektronicznym do wyrobu układów scalonych i złącz elektronicznych. Metalu tego używa się też w produkcji komputerów, rur ceramicznych bardzo odpornych na działanie odczynników chemicznych oraz tygli, w których wytapia się aktywne chemicznie metale, np. chrom, cyrkon, uran.

Gleby

Związki berylu są bardzo dobrze rozpuszczalne w środowisku kwaśnym, co często powoduje ich wymywanie z powierzchniowej warstwy i gromadzenie w głębszych partiach profili glebowych.

Średnia zawartość berylu w różnych glebach świata mieści się w granicach 0,1–4,9 mg/kg (tab. 3). W piaszczystych glebach Polski stwierdzano przeciętnie 0,33 mg/kg berylu, a w gliniastych – 0,73 mg/kg (Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007).

W glebach pól uprawnych zawartość berylu jest nieco mniejsza w porównaniu z glebami trwałych użytków zielonych (Fig. 5). W rozmieszczeniu berylu w glebach Polski (tabl. 2) zwraca

uwagę wzrost jego koncentracji na południu kraju i w kilku lokalizacjach przy granicy północnej. Na przeważającym obszarze Polski zawartość berylu nie przekracza 0,5 mg/kg. Zawartości >0,7 mg/kg stwierdzono w glebach niektórych regionów Sudetów i Śląska Cieszyńskiego, w okolicach Krakowa, w obszarze źródłowym Warty, w dolinach Wisłoki i Sanu oraz na Żuławach i w rejonie Sępola na Pojezierzu Mazurskim.

W Sudetach (w dolinie Białej Łądeckiej) skałami macierzystymi gleb są łupki krystaliczne, gnejsy, amfibolity proterozoiku i kambru (Marks i in., 2006), które mogą zawierać naturalnie podwyższone zawartości berylu. Z kolei w rejonie Starej Kamienicy niewielkie wzbogacenie gleb w beryl (do 0,8 mg/kg) wiąże się przypuszczalnie z ich rozwojem na podłożu granitognejsów kambryjsko-ordowickich, które w swym składzie mogą zawierać skupienia berylu niekiedy do 15 mg/kg tego pierwiastka (Lis, Sylwestrzak, 1986; Veselý i in., 2002).

Lokalne zwiększenie zawartości berylu w rejonie Godziszowa w Karpatach wynika przypuszczalnie ze składu chemicznego skał fliszu karpackiego. Najbardziej prawdopodobnym źródłem berylu (podobnie jak molibdenu, wanadu i cynku) są krzemionkowo-ilasto-margliste warstwy menilitowe, bogate w bituminy oraz obfitujące w materiał piroklastyczny (Gucwa, Wieser, 1980).

Wzbogacenie w beryl gleb w okolicach Krakowa oraz między dolinami Warty i Pilicy można wiązać z emisjami przemysłowymi zakładów metalurgicznych. Maksymalna zawartość berylu (1,3 mg/kg) zanotowana w glebach użytków zielonych doliny Wisły może być efektem emisji pyłów huty im. T. Sendzimira, podobnie jak anomalia w rejonie ponadstuletniego oddziaływania emisji pyłowych huty żelaza Zawiercie.

Wyróżniające się ponad tło geochemiczne zawartości berylu (0,7–0,9 mg/kg) w glebach dolin Wisłoki i Sanu oraz Żuław przypuszczalnie wynikają z faktu jego wiązania przez materię organiczną i minerały ilaste gleb rozwiniętych na namulach rzecznych, a źródła emisji mogą być położone nawet w znacznej odległości.

W rejonie Sępola na Pojezierzu Mazurskim nieznaczne wzbogacenie gleb w beryl (do 0,7 mg/kg) można wyjaśniać jego sorpcją w materii organicznej gleb utworzonych tu na czwartorzędowych utworach zastoiskowych (Kondracki, 2000).

Tabela 3
Table

Zawartość berylu w glebach (mg/kg)
Beryllium content in soils (mg/kg)

	n	Zakres Range	Mediana Median	Rozkład Extraction	Źródło Source
Gleby świata Soils – worldwide data		0,1–4,9			Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007
Europa – BSS projekt Europe – BSS project	743	<0,01–0,19	0,02	ammonium acetate	Reimann et al., 2003
Europa – BSS projekt Europe – BSS project	747	<0,5–3,9	1,2	t.	Reimann et al., 2003
Słowacja Slovakia	5189	<0,2–7,7	1,3	t.	Čurlik, Šefčík, 1999
Europa – projekt GEMAS Europe – GEMAS project	4132	<0,05–11	0,50	a.r.	Reimann et al., eds., 2014
Polska – projekt GEMAS Poland – GEMAS project	258	<0,1–1,3	0,2	a.r.	Obecna praca This study

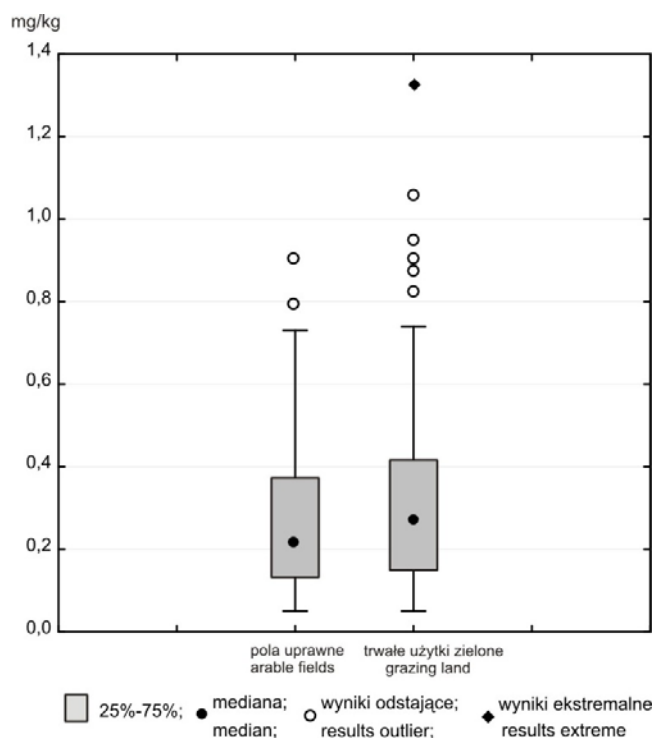


Fig. 5. Porównanie parametrów statystycznych zawartości berylu w glebach pól uprawnych i trwałych użytków zielonych
Comparison of statistical parameters of beryllium content in arable fields and grazing land soils

Bi Bizmut

Wybrane informacje

Bizmut jest pierwiastkiem rozproszonym w skałach skorupy ziemskiej. Jego przeciętna częstość w litosferze opiera się na nielicznych i bardzo rozbieżnych danych, wahających się od 0,002 do 0,3 mg/kg (Polański, Smulikowski, 1969; Paulo, Strzelska-Smakowska, 2001; Reimann i in., 2003; Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007). Średnia zawartość bizmutu w skałach kwaśnych oceniana jest na 0,14–0,66 mg/kg i maleje do 0,014 mg/kg w skałach ultrazasadowych (Fedorczyk, Mincer, 1990; Paulo, Strzelska-Smakowska, 2001). Do szczególnie wzbogaconych w bizmut należą riolity (0,9 mg/kg) i niektóre granity (0,27 mg/kg) (Lueth, 1999).

W środowiskach powierzchniowych bizmut jest mało mobilny. Wchodzi w skład nierozpuszczalnych związków zatrzymywanych przez wodorotlenki żelaza i manganu oraz materię organiczną. Wśród skał osadowych najbogatsze w bizmut są utwory ilaste (0,05–0,50 mg/kg), a najmniej zasobne – węglany (0,1–0,2 mg/kg). Wzbogacenia w bizmut notowano w niektórych rodzajach węgla – do 5 mg/kg, boksytach – do 2,15 mg/kg oraz w łupkach miedzionośnych i apatytach – do 100 mg/kg (Fedorczyk, Mincer, 1990; Kabata-Pendias, Pendias, 1999).

Bizmut występuje pod postacią bizmutu rodzimego oraz w około 120 minerałach (Paulo, Strzelska-Smakowska, 2001). Tworzy własny minerał bizmutyn (Bi_2S_3), a także skupia się w tellurkach, siarczkach, selenkach i siarkosolach spotykanych w polimetalicznych złożach Mo-Sn-W-Cu-Pb-Ag-Au. W ziarnach galeny zawartość bizmutu może dochodzić do 8%, a w koncentratkach miedzi do 0,07% (Paulo, Strzelska-Smakowska, 2001). W warunkach hipergenicznych powstają węglany – bizmutyt (BiO) $_2$ CO_3 i ochra bizmutowa (Bi_2O_3).

Źródła antropogeniczne

Najpoważniejszym źródłem zanieczyszczenia środowiska bizmutem jest hutnictwo ołowiu, miedzi, srebra i złota (Reimann i in., 1998). Na skalę przemysłową jest on pozyskiwany jako produkt uboczny hutnictwa miedzi i ołowiu (Paulo, Strzelska-Smakowska, 2001). Pochodzi też z odpadów i ścieków z zakładów wytwarzających stopy niskotopliwe, produkujących tworzywa sztuczne, farmaceutyki, baterie, bezpieczniki elektryczne, urządzenia elektroniczne, materiały dentystyczne, magnez, barwniki dla przemysłu kosmetycznego i stosujących go jako katalizator w procesach polimeryzacji (Leonard i in., 2002; De Vos, Tarvainen, red., 2006;

Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007; Yang, Sun, 2007). Bizmut jako element nietoksyczny zastępuje ołów w urządzeniach wykorzystywanych w procesach przetwarzania żywności.

Gleby

Zawartość tego pierwiastka w glebach świata oceniana jest na 0,03–13 mg/kg (tab. 4), lecz najczęściej waha się w granicach 0,04–1,5 mg/kg, a w pobliżu hut miedzi i w rejonach eksploatacji złóż metali może dochodzić do kilkuset mg/kg (Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007). Zanieczyszczenia gleb bizmutem występują niekiedy w rejonach intensywnego nawożenia, szczególnie osadami ściekowymi i ściekami bogatymi w fosforany oraz nawozami mineralnymi (Senesi i in., 1999). Bizmut dostaje się do gleb wraz z pyłami z rejonów eksploatacji i hutnictwa metali, z pyłami ze spalania węgla i odpadów oraz z zakładów chemicznych.

Tło geochemiczne bizmutu w glebach Europy nie przekracza 0,5 mg/kg (De Vos, Tarvainen, red., 2006). Gleby użytków rolnych krajów nadbałtyckich zawierają przeciętnie 0,069 mg/kg bizmutu: od 0,057 mg/kg na Białorusi do 0,111 mg/kg w Szwecji (Reimann i in., 2003). W glebach Saksonii stwierdzano przeciętnie 0,10 mg/kg bizmutu i anomalie (do 24 mg/kg) występują w Górach Kruszcowych (Rank i in., 1999). W glebach Słowacji tło geochemiczne bizmutu wynosi 0,3 mg/kg, zaś anomalie (do 37,2 mg/kg) obserwowano w rejonie wydobywania kruszców Spiszu i na terenie wystąpień skał wulkanicznych w centralnej części kraju (Čurlik, Šefčík, 1999). Porównanie rozkładu przestrzennego tego pierwiastka w poziomach glebowych A i C w Słowacji wskazuje na huty metali i elektrociepłownię opalane węglem jako jego główne źródła antropogeniczne.

Wyniki badań projektu GEMAS z terenu Polski pozwalają na stwierdzenie, że tło geochemiczne bizmutu wyraźnie różnicuje się w dwu odmiennych prowincjach geochemicznych kraju, określonych we wcześniejszych badaniach (Pasiczna, 2011). W prowincji północnej (na Niziu Polskim) zawartość tego pierwiastka jest mniejsza od 0,20 mg/kg (tabl. 3). W prowincji południowej Sudetów i Karpat Zachodnich zawartość bizmutu mieści się najczęściej w granicach 0,20–0,25 mg/kg, a anomalne ilości (>0,25 mg/kg) zanotowano w kilku miejscach w pobliżu południowej granicy kraju, gdzie są one związane z mineralizacją skał macierzystych gleb. Wartość mediany bizmutu wynosi 0,07 mg/kg w glebach pól uprawnych i 0,09 mg/kg w glebach trwałych użytków zielonych (fig. 6).

W Sudetach zwiększoną zawartość bizmutu (w glebach rozwiniętych na obszarze bloku karkonosko-izerskiego) można wiązać z występującą tu mineralizacją łupków kwarcytowo-

łyszczykowo-chlorytowych i granitów. Wzbogacenie (do 0,34 mg/kg bizmutu) najwyraźniej zaznacza się w pobliżu Starej Kamienicy, gdzie występuje okruszcowanie związkami arsenu, miedzi, żelaza, molibdenu i cyny (Jaskólski, 1960; Lis, Sylwestrzak, 1986; Madziarz, Sztuk, 2006). Żyły kruszcowe mogą być też źródłem tego pierwiastka w Górach Kaczawskich (Paulo, 1970) i Rudawach Janowickich (Parafiniuk, Domańska, 2002).

Lokalne anomalie bizmutu w Karpatach można wyjaśniać składem chemicznym skał osadowych fliszu karpackiego. Najbardziej prawdopodobnym źródłem bizmutu (podobnie jak molibdenu, wanadu i cynku) są krzemionkowo-ilasto-margliste warstwy menilitowe, bogate w bituminy oraz obfitujące w materiał piroklastyczny (Gucwa, Wieser, 1980). Maksymalną zawartość bizmutu (0,45 mg/kg) zanotowano w rejonie Białki oraz w pobliżu Skoczowa (0,37 mg/kg) w glebach rozwiniętych na utworach fliszu podhalańskiego (Marks i in., 2006).

Tabela 4
Table

Zawartość bizmutu w glebach (mg/kg)
Bismuth content in soils (mg/kg)

	n	Zakres Range	Mediana Median	Rozkład Extraction	Źródło Source
Gleby świata Soils – worldwide data		0,03–13			Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007
Europa – BSS projekt Europe – BSS project	744	0,005–1,210	0,069	a.r.	Reimann et al., 2003
Słowacja Slovakia	5189	<0,1–37,2	0,3	t.	Čurlík, Šefčík, 1999
Europa – FOREGS projekt Europe – FOREGS project	840	<0,5–9,57	<0,5	t.	Salminen, ed., 2005
Europa – GEMAS projekt Europe – GEMAS project	4132	<3–17	13	t.	Reimann et al., eds., 2014
Europa – GEMAS projekt Europe – GEMAS project	4132	<0,005–18	0,17	a.r.	Reimann et al., eds., 2014
Polska – GEMAS projekt Poland – GEMAS project	258	0,02–0,45	0,08	a.r.	Obecna praca This study

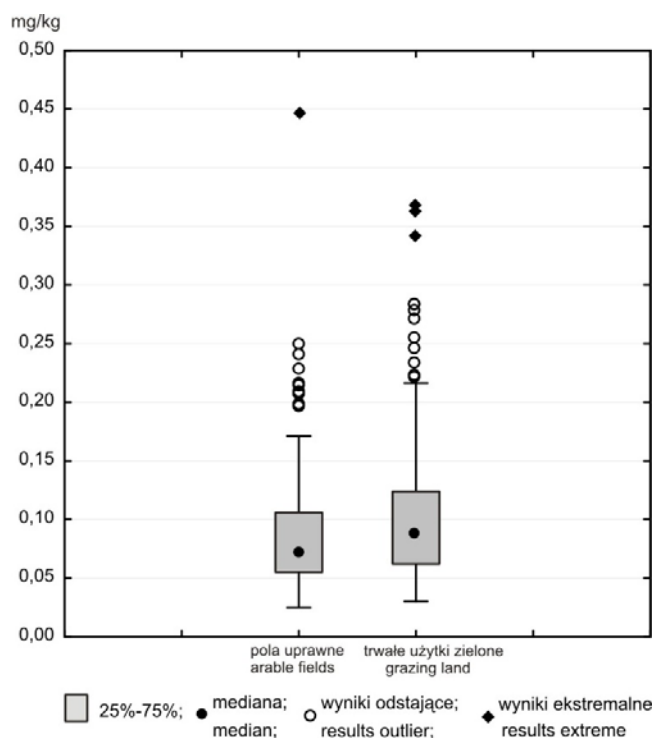


Fig. 6. Porównanie parametrów statystycznych zawartości bizmutu w glebach pól uprawnych i trwałych użytków zielonych
Comparison of statistical parameters of bismuth content in arable fields and grazing land soils

Ce Cer

Wybrane informacje

Cer jest pierwiastkiem z grupy ziem rzadkich, wyróżniającym się w niej największą częstością (De Vos, Tarvainen, red., 2006) i możliwością tworzenia wielu minerałów, do których należą monacyt, ceryt, cerianit, ksenotym, bastnaesyt i inne (Polański, Smulikowski, 1969). Kwaśne skały magmowe gromadzą więcej ceru (90 mg/kg w granitach) w stosunku do skał maficznych (3 mg/kg). Jego częstość w skałach osadowych zmienia się w granicach 3–90 mg/kg, a najmniej zasobne w cer są utwory węglanowe (Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007). We współczesnych osadach jeziornych Polski przeciętną zawartość ceru określono na 16–21 mg/kg (Małecka, 2007).

Źródła antropogeniczne

Cer jest wykorzystywany jako rdzeń elektrod węglowych w lampach łukowych oświetlenia gazowego, jako dodatek utwardzający w produkcji aluminium i stali nierdzewnej, a w formie stopów z żelazem – do produkcji kamieni iskrzących w zapalniczkach. Tlenek ceru znajduje zastosowanie w katalizatorach stosowanych do oczyszczania spalin pojazdów, jako dodatek do materiałów polerskich, a inne jego związki są używane jako barwniki porcelany (Cerium..., 2013). Ze względu na coraz powszechniejsze wykorzystywanie ceru w urządzeniach gospodarstwa domowego (telewizorach, lampach, szkłe) zwiększa się jego antropogeniczne rozproszenie w środowisku (głównie z odcieków składowisk, zrzutów ścieków i emisji silników spalinowych).

Gleby

Zawartość ceru w glebach świata waha się w granicach 15,8–97,4 mg/kg; średnio wynosi 48,7 (De Vos, Tarvainen, red., 2006). Prawie identyczna jest przeciętna całkowita zawartość ceru (48,2 mg/kg) określona w ramach projektu FOREGS w glebach Europy (tab. 5); a w tych samych badaniach w glebach powierzchniowych Polski oceniono wartość tła geochemicznego jako 19,65 mg/kg ceru (Kwecko, 2012). Analizy te wykazały ponadto, że gleby piaszczyste zawierają mniej ceru w porównaniu z glebami cięższymi i glebami rozwiniętymi na skałach węglanowych, potwierdzając wyniki wcześniejszych badań, w których określono zawartość ceru w glebach gliniastych i lessach na 20–21 mg/kg (Kabata-Pendias, Pendias, 1999).

Zawartość ceru w glebach pól uprawnych i trwałych użytków zielonych zanotowana w ramach projektu GEMAS zmienia się od 2,2 do 44,9 mg/kg (mediana 15,2 mg/kg). Zakresy zawartości jak i wartości median w glebach pól uprawnych i glebach trwałych użytków zielonych

są zbliżone (tab. 1, fig. 7). Na niemal całym obszarze Polski zawartości ceru w glebach nie przekraczają 30,3 mg/kg (tabl. 4).

Anomalie wiążące się z wzbogaceniem w cer skał macierzystych gleb zanotowano w południowej prowincji geochemicznej kraju. Lokalna anomalia (z maksimum 44,9 mg/kg ceru) występuje w glebach łąkowych wykształconych na namulach holocenijskich niewielkiego strumienia (w rejonie położonym między dolinami Wisłoki i Wisłoka) oraz w glebach rozwiniętych na utworach fliszowych (na południowy wschód od Rzeszowa).

W okolicy Godziszowa na Śląsku Cieszyńskim wzbogacone w cer (do 40,1 mg/kg) są gleby pól uprawnych powstałe na namulach strumienia, który eroduje utwory węglanowo-lupkowe fliszu karpackiego, będące przypuszczalnie jego naturalnym źródłem. Sorpcję ceru w glebach ułatwia zasobność namulów we frakcję ilastą. Na jej wyraźną rolę w gromadzeniu ceru wskazuje pozytywna korelacja tego pierwiastka i frakcji <0,002 mm w glebach doliny Wisły (Chojnicki, 2000).

Gleby Sudetów, Gór Opawskich i doliny górnej Odry wyróżniają się zarówno większą wartością tła geochemicznego ceru (30–34 mg/kg), jak i anomalią w rejonie zachodniego obrzeżenia Gór Żłoty, w dolinie strumienia Prudnik na wschód od Głuchołazów oraz w pobliżu miejscowości Polska Cerkiew. W dwu pierwszych lokalizacjach źródła ceru można upatrywać w wychodniach karbońskich granitów i granodiorytów, w których znane są wystąpienia monacytu i ksenotymu w żyłach pegmatytowych (Lis, Sylwestrzak, 1986). W innych partiach Sudetów wzbogacenie w cer (i inne REE) wiąże się z mineralizacją cynonośną, która powodowała również mobilizację REE i wzbogacenie w te pierwiastki łuszczyków, chlorytów i granatów (Mayer i in., 1997).

W dolinie Odry podłożem gleb są lessy, naturalnie wzbogacone w REE. Podobną genezę ma przypuszczalnie zwiększenie zawartości ceru w glebach rejonu położonego na południe od Kraśnika, które są rozwinięte na utworach lessowych.

Tabela 5
Table

Zawartość ceru w glebach (mg/kg)
Cerium content in soils (mg/kg)

	n	Zakres Range	Mediana Median	Rozkład Extraction	Źródło Source
Gleby świata Soils – worldwide data		15,8–97,4	48,7	t.	De Vos, Tarvainen, eds., 2006
Europa – FOREGS projekt Europe – FOREGS project	843	2,45–267	48,2	t.	Salminen, ed., 2005
Europa – BSS projekt Europe – BSS project	747	3,7–167	37	t. (HF)	Reimann et al., 2003
Słowacja Slovakia	5189	<5–335	65	t.	Čurlik, Šeřčík, 1999
Europa – GEMAS projekt Europe – GEMAS project	4132	<20–317	57	t.	Reimann et al., eds., 2014
Europa – GEMAS projekt Europe – GEMAS project	4132	1,6–272	28	a.r	Reimann et al., eds., 2014
Polska – GEMAS projekt Poland – GEMAS project	258	2,2–44,9	15,2	a.r.	Obecna praca This study

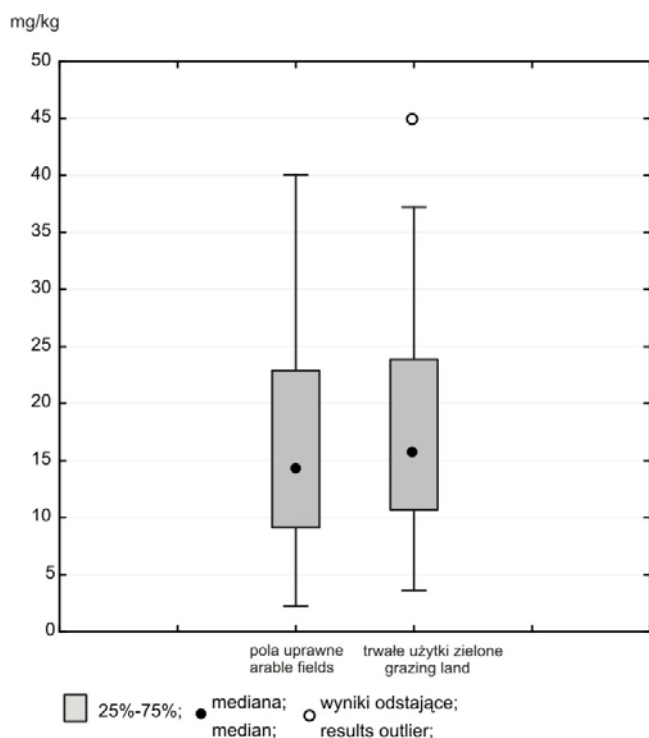


Fig. 7. Porównanie parametrów statystycznych zawartości ceru w glebach pól uprawnych i trwałych użytków zielonych
Comparison of statistical parameters of cerium content in arable fields and grazing land soils

Cs Cez

Wybrane informacje

Zawartość cezu w skałach skorupy ziemskiej wynosi 1–6 mg/kg (Reimann i in., 1998; Kabata-Pendias, Szeke, 2012). Jony cezu mają ograniczone możliwości wchodzenia w struktury minerałów skałotwórczych z uwagi na duży rozmiar. Jednak niektóre miki i skalenie potasowe posiadają zdolność gromadzenia tego pierwiastka. Największe jego ilości (do kilku procent) akumulują się w minerałach powstających w stadium pegmatytowym krystalizacji magmy – w lepidolitach i berylu. W kwaśnych skałach magmowych zawartość cezu osiąga 2–6 mg/kg, a w skałach zasadowych 0,1 mg/kg (De Vos, Tarvainen, red., 2006). Cez uwalniany w procesach wietrzeniowych jest łatwo adsorbowany przez minerały ilaste gleb, głównie przez illity. Łatwość wbudowywania cezu na pozycje wymienne w strukturach minerałów ilastych skutkuje jego kumulacją w łupkach (ok. 5 mg/kg). Zaś w piaskowcach i skałach węglanowych cez gromadzi się w ilości nie przekraczającej 1 mg/kg.

Źródła antropogeniczne

Przemysłowe zastosowanie cezu jest niewielkie. Jest on używany w produkcji fotokomórek i czujników promieniowania podczerwonego oraz jako katalizator w syntezach organicznych. Wytwarzanie tych urządzeń i ich składowanie powoduje rozpraszanie cezu w środowisku, podobnie jak spalanie węgla, który może go zawierać w ilości do 1,5 mg/kg. Zagrożeniem dla środowiska jest toksyczny izotop ^{137}Cs , powstający podczas reakcji jądrowych i uwalniany ze składowisk odpadów materiałów nuklearnych.

Gleby

Przeciętna zawartość cezu w glebach Europy określona w ramach projektu FOREGS wynosi 3,71 mg/kg, a jego zmienność mieści się w granicach <0,5–69,1 mg/kg, zaś według danych projektu GEMAS jego zawartość zmienia się w granicach 0,03–56 mg/kg (tab. 6).

W glebach z terenu Polski zawartość cezu zmienia się od 0,11 do 1,86 mg/kg (rys. 8). W większości badanych próbek (90%) tło geochemiczne cezu nie przekracza 1 mg/kg (tabl. 5).

Na Pobrzeżu Gdańskim i na Żuławach występują gleby o zawartości do 1,60 mg/kg cezu.

W Sudetach i Karpatach zachodnich tło geochemiczne cezu jest nieco większe (1–1,24 mg/kg). Zawartości anomalne (>1,32 mg/kg) na terenie Sudetów stwierdzono w glebach utworzonych na karbońskich zlepieńcach, mułowcach i ilowcach w okolicach Kamiennej Góry oraz na granitach i granodiorytach w dolinie Nysy Kłodzkiej. W zachodniej części Karpat tło

geochemiczne cezu waha się w granicach 1–1,32 mg/kg, a w dolinach Dunajca i Wisłoki występują lokalne anomalie, gdzie jego zawartość dochodzi do 1,41–1,86 mg/kg.

Tabela 6
Table

Zawartość cezu w glebach (mg/kg)
Cesium content in soils (mg/kg)

	n	Zakres Range	Mediana Median	Rozkład Extraction	Źródło Source
Gleby świata Soils – worldwide data		<1–30			Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007
Europa – FOREGS projekt Europe – FOREGS project	840	<0,5–69,1	3,71	t.	De Vos, Tarvainen, eds., 2006
Europa – BSS projekt Europe – BSS project	747	<0,1–20	1,5	t. (HF)	Reimann et al., 2003
Słowacja Slovakia	5094	<1–100	5	t.	Čurlik, Šefčík, 1999
Europa – GEMAS projekt Europe – GEMAS project	4132	<3–56	5	t.	Reimann et al., eds., 2014
Europa – GEMAS projekt Europe – GEMAS project	4132	0,03–43	1	a.r.	Reimann et al., eds., 2014
Polska – GEMAS projekt Poland – GEMAS project	258	<0,02–1,86	0,42	a.r.	Obecna praca This study

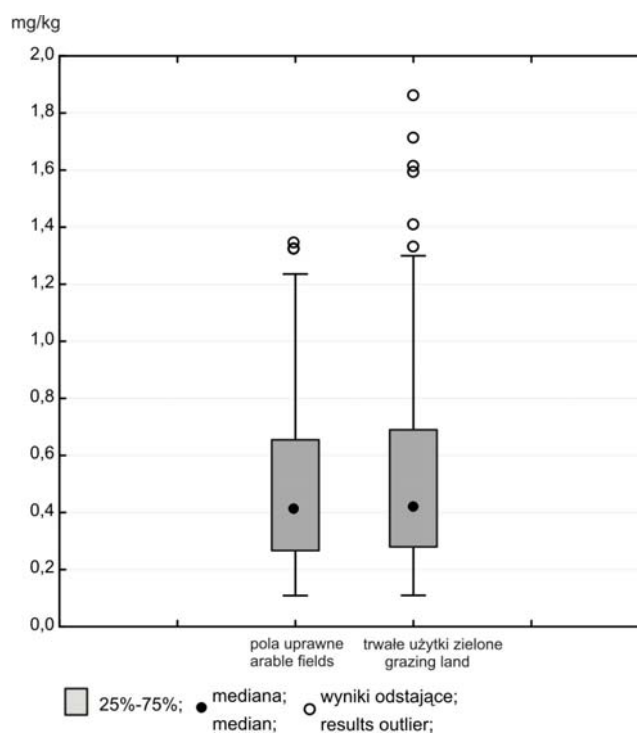


Fig. 8. Porównanie parametrów statystycznych zawartości cezu w glebach pól uprawnych i trwałych użytków zielonych
Comparison of statistical parameters of cesium content in arable fields and grazing land soils

Ga Gal

Wybrane informacje

W skałach skorupy ziemskiej gal jest typowym pierwiastkiem rozproszonym, a jego zawartość waha się w granicach 14–19 mg/kg (Wedepohl, 1995; De Vos, Tarvainen, red., 2006). Krystalochemicznie i geochemicznie gal jest związany z glinem i żelazem, co wynika ze zbliżonej wielkości promieni jonowych Al^{3+} , Fe^{3+} i Ga^{3+} (Polański, Smulikowski, 1969). W skałach magmowych gal zawarty jest w plagioklazach, łuszczkach, amfibolach, magnetycie. Jego zawartość w granitach i bazaltach jest podobna (około 17 mg/kg). W środowiskach hydrotermalnych wykazuje właściwości sulfofilne i powiązanie z cynkiem, skupiając się w sfalerycie i wurcyte, które mogą zawierać do 1000 mg/kg galu. W procesach wietrzeniowych gal towarzyszy glinowi i gromadzi się w minerałach ilastych iłów i łupków. Szczególnie bogate w gal są boksyty (20–100 mg/kg) i niektóre odmiany węgla (100–500 mg/kg).

Źródła antropogeniczne

Środowiska powierzchniowe Ziemi mogą zostać wzbogacone w gal w obszarach pozostających pod wpływem emisji z hut aluminium i cynku oraz w pobliżu elektrowni i elektrociepłowni. Szczególnie obfite w gal są wody z kopalń siarczków cynku (Shiller, Frilot, 1996) oraz odcieki ze składowisk odpadów i pozostałości z ich spalania (Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007). Na skalę przemysłową gal pozyskuje się z boksytów. Stosuje się go przy produkcji termometrów wysokotemperaturowych, elementów broni jądrowej, stopów niskotopliwych i spoiw lutowniczych. Arsenek, fluorek i fosforek galu są wykorzystywane jako półprzewodniki.

Gleby

W glebach świata zawartość galu zmienia się od <1 do 70 mg/kg i jest ściśle skorelowana z zawartością frakcji ilastej, wodorotlenków żelaza i manganu oraz materii organicznej (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). W badaniach projektu FOREGS określono tło geochemiczne galu w glebach Europy jako 13,5 mg/kg. Przeciętna zawartość galu w glebach Słowacji wynosi 12 mg/kg, a w glebach Litwy 6,3 mg/kg (tab. 7).

W prezentowanych analizach gleb Polski stwierdzono zawartości galu zmieniające się od 0,3 do 5,7 mg/kg (tabl. 6) i skłonność większej kumulacji tego pierwiastka w glebach trwałych użytków zielonych w porównaniu z glebami pól uprawnych (fig. 9), co potwierdza wyniki jego wcześniejszych badań i tezę o kumulacji we frakcji organicznej gleb (Poedniok, 2008).

Tło geochemiczne galu różnicuje się wyraźnie na terytorium Polski. Na przeważającym obszarze kraju gleby zawierają mniej niż 3,2 mg/kg tego pierwiastka. Regionalne zwiększenie zawartości (4,2–5,7 mg/kg) występuje w Sudetach. Największe kumulacje stwierdzono tu w glebach rozwiniętych na podłożu karbońskich zlepieńców, szarogłazów, mułowców i ilowców (w dolinie górnego Bobru na północ od Kamiennej Góry), co skłania do przypuszczenia, że źródłem galu są plagioklasy i łyszczyki wchodzące w skład tych osadów. Źródłem anomalii galu zanotowanych na obszarze górnej części zlewni Nysy Kłodzkiej są niewątpliwie granodioryty i granity budujące ten rejon.

W Karpatach lokalnie notowano zawartości powyżej 4–5 mg/kg galu. Te anomalie (w dolinie Raby na wschód od Rabki oraz w dolinie Kamienicy na wschód od Nowego Sącza) można wiązać ze składem chemicznym skał macierzystych – paleogeńskich osadów ilastych fliszu karpackiego. Są to różnobarwne łupki ilaste, miejscami syderytyczne (Paul, 1991, 1993), których wzbogacenie w gal może być związane z jego zwiększoną zawartością w minerałach żelaza.

Tabela 7
Table

Zawartość galu w glebach (mg/kg)
Gallium content in soils (mg/kg)

	n	Zakres Range	Mediana Median	Rozkład Extraction	Źródło Source
Gleby świata Soils – worldwide data		<1–70			Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007
Europa – FOREGS projekt Europe – FOREGS project	843	0,54–34,3	13,5	t.	De Vos, Tarvainen, eds., 2006
Europa – BSS projekt Europe – BSS project	748	<3–25	10	t.	Reimann et al., 2003
Słowacja Slovakia	5189	<2–43	12	t.	Čurlik, Šefčík, 1999
Litwa Lithuania	696	1,5–33,7	6,3	t.	Kadūnas et al., 1999
Europa – GEMAS projekt Europe – GEMAS project	4132	<2–38	12	t.	Reimann et al., eds., 2014
Europa – GEMAS projekt Europe – GEMAS project	4132	0,14–23	3,4	a.r.	Reimann et al., eds., 2014
Polska – GEMAS projekt Poland – GEMAS project	258	0,31–5,7	1,3	a.r.	Obecna praca This study

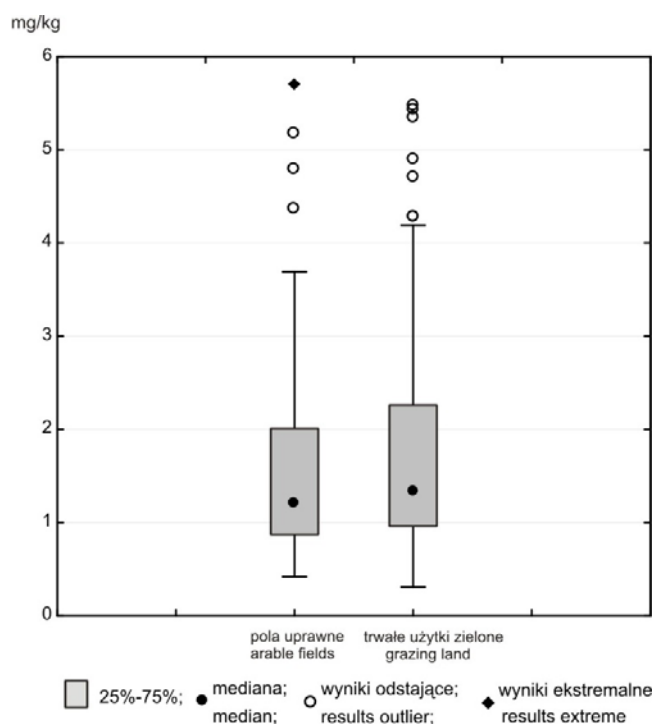


Fig. 9. Porównanie parametrów statystycznych zawartości galu w glebach pól uprawnych i trwałych użytków zielonych
Comparison of statistical parameters of gallium content in arable fields and grazing land soils

Hf Hafn

Wybrane informacje

W skałach skorupy ziemskiej zawartość hafnu szacuje się na 5,8 mg/kg (Wedepohl, 1995). Hafn jest związany z cyrkonem, wykazując zbliżone właściwości i rozpraszając się w jego minerałach, głównie w cyrkonie i badeleicie. W niektórych cyrkonach z Norwegii koncentracja hafnu osiąga kilka lub kilkanaście procent (De Vos, Tarvainen, red., 2006). Wśród skał magmowych najbogatsze w hafn (>100 mg/kg) są skały intruzji alkalicznych. W skałach osadowych zawartość hafnu wynosi 0,3–6 mg/kg (Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007), a szczególnie obfite w ten pierwiastek są lessy co, wiąże się z koncentracją w nich odpornego na wietrzenie cyrkonu (Buggle i in., 2008).

Źródła antropogeniczne

Głównym antropogenicznym źródłem hafnu są zrzuty ścieków przemysłowych z takich gałęzi przemysłu jak produkcja żarówek, świetlówek, części reaktorów atomowych i stopów metalicznych.

Gleby

W glebach z różnych regionów świata zawartość hafnu zmienia się w zakresie 0,0X–20,8 mg/kg (tab. 8). Zbliżone wartości median hafnu w powierzchniowej warstwie gleb Europy (5,55 mg/kg) i w glebach z poziomu genetycznego C (5,30 mg/kg) świadczą, że jego pochodzenie wiąże się przede wszystkim ze składem skał macierzystych (Salminen, red., 2005). Gleby najbogatsze w hafn rozwinęły się na skałach krystalicznych podłoża przedczwartorzędowego lub na pokrywach lessowych czwartorzędu.

W większości gleb Polski analizowanych w ramach niniejszej pracy zanotowano zawartość hafnu <0,07 mg/kg (tabl. 7, fig.10). Nieco większe są zawartości tego pierwiastka (0,07–0,12 mg/kg) w północno-wschodniej Polsce (w rejonie Kętrzyna i Giżycka) oraz w okolicy Nowogardu w glebach rozwiniętych na utworach glacialnych najmłodszego zlodowacenia (glinach zwałowych, a także piaskach i żwirach polodowcowych) i na holocenijskich namulach delty Wisły.

Wzbogacenia powyżej 0,12 mg/kg hafnu występujące w południowej części kraju wiążą się ze źródłami dwojakiego pochodzenia. W glebach południowej Lubelszczyzny źródłem hafnu są prawdopodobnie lessy obfitujące w składniki mineralne odporne na wietrzenie, a głównie

cyrkon. Maksymalna zawartość hafnu (0,18 mg/kg) w glebach aluwialnych doliny Wisły na wschód od Krakowa może pochodzić ze ścieków huty żelaza ArcelorMittal. Zrzuty ścieków zakładów przemysłu metalowego mogą być też powodem zwiększenia jego zawartości w glebach dolin Pilicy i Radomki. Lokalne wzbogacenie w hafn (do 0,17 mg/kg) występuje też w glebach rozwiniętych na utworach aluwialnych Bugu (poniżej ujścia rzeki Nurzec).

Tabela 8
Table

Zawartość hafnu w glebach (mg/kg)
Hafnium content in soils (mg/kg)

	n	Zakres Range	Mediana Median	Rozkład Extraction	Źródło Source
Gleby świata Soils – worldwide data		0,0X–20,8			Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007
Europa – FOREGS projekt Europe – FOREGS project	843	<0,2–21,2	5,55	a.r.	Salminen, ed., 2005
Europa – GEMAS projekt Europe – GEMAS project	4132	<5–28	8	t.	Reimann et al., eds., 2014
Europa – GEMAS projekt Europe – GEMAS project	4132	<0,01–6,73	0,05	a.r.	Reimann et al., eds., 2014
Polska – GEMAS projekt Poland – GEMAS project	258	<0,02–0,18	0,02	a.r.	Obecna praca This study

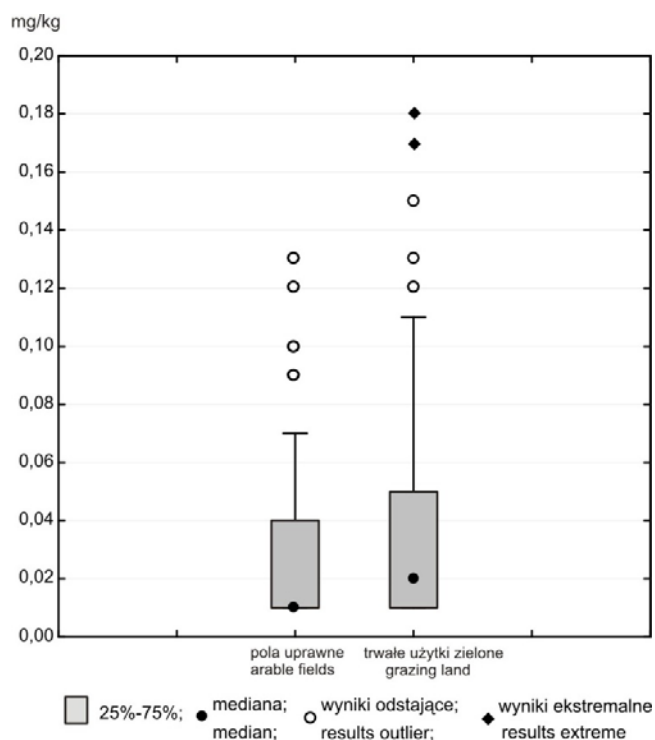


Fig. 10. Porównanie parametrów statystycznych zawartości hafnu w glebach pól uprawnych i trwałych użytków zielonych
Comparison of statistical parameters of hafnium content in arable fields and grazing land soils

In Ind

Wybrane informacje

Ind występuje w skałach skorupy ziemskiej w ilości 0,11–0,25 mg/kg, z tendencją nieco większych zawartości w granitach w porównaniu ze skałami maficznymi i w skałach ilastych w porównaniu z piaszczystymi (Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007). Z uwagi na chalkofilny charakter, ind z łatwością nagromadza się w ilości do 1–2% sfalerycie, galenie, chalkopirycie i siarczku innych metali, ale także w kasyterycie, natomiast jest bardzo mało rozpowszechniony w minerałach skałotwórczych. Pierwiastek ten posiada zdolność koncentracji w węglu, łupkach bitumicznych i ropie naftowej. W warunkach hipergenicznych ind występuje głównie jako jon trójwartościowy, łatwo wytrącający się z wodorotlenkami żelaza i manganu.

Źródła antropogeniczne

Najważniejsze ogniska rozpraszania indu to przetwórstwo rud ołowiu i cynku, emisje ze spalania węgla i ropy naftowej oraz ścieki wielu gałęzi przemysłu. W XX w. ind był wykorzystywany głównie w elementach silników lotniczych. W pierwszej dekadzie XXI w. jego produkcja zaczęła wzrastać z powodu zastosowań w przemyśle elektronicznym, a szczególnie w produkcji wyświetlaczy ciekłokrystalicznych, paneli słonecznych i światłowodów. Ind stosuje się jako dodatek stopowy podwyższający twardość stali i odporność na korozję oraz jako składnik metalicznych powłok antykorozyjnych. Niektóre stopy indu mają właściwości nadprzewodzące.

Gleby

W glebach ind jest wiązany przez materię organiczną oraz tlenki żelaza. Jego zawartość w glebach świata mieści się w zakresie 0,01–0,50 mg/kg (tab. 9). W regionach zanieczyszczonych w wyniku eksploatacji rud cynku, ołowiu i cyny jego koncentracja może osiągać 1,92 mg/kg (Asami i in., 1990).

We wcześniejszych badaniach gleb Europy określono przeciętną zawartość indu (wyrażoną wartością mediany) na 0,05 mg/kg. Najwięcej tego pierwiastka stwierdzono, między innymi, w obszarach mineralizacji cynowej w Portugalii i Hiszpanii oraz w rejonie Masywu Centralnego we Francji i w Górach Kruszcowych (Rudawach) na pograniczu czesko-niemieckim (Salminen, red., 2005; De Vos, Tarvainen, red., 2006). Według danych projektu GEMAS mediana zawartości indu w glebach użytkowanych rolniczo w Europie jest o wiele mniejsza (0,018 mg/kg).

Gleby Polski zawierają niewiele indu; mediana jego zawartości jest mniejsza od granicy oznaczalności (0,003 mg/kg), stąd trudność w określeniu tła geochemicznego na większości obszaru kraju. Jedynie w Sudetach, na Śląsku Cieszyńskim i w Zachodnich Karpatach występują wzbogacenia w granicach 0,02–0,03 mg/kg, a lokalnie zawartości indu dochodzą do 0,05 mg/kg (tabl. 8). Z uwagi na bardzo małą zmienność zawartości indu i brak możliwości obliczenia median (wartości poniżej granicy oznaczalności) nie zamieszczono porównania jego zmienności w glebach pól uprawnych i trwałych użytków zielonych.

Tabela 9
Table

Zawartość indu w glebach (mg/kg)
Indium content in soils (mg/kg)

	n	Zakres Range	Mediana Median	Rozkład Extraction	Źródło Source
Gleby świata Soils – worldwide data		0,01–0,50			Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007
Europa – FOREGS projekt Europe – FOREGS project	840	<0,01–0,41	0,05	a.r.	Salminen, red., 2005
Europa – GEMAS projekt Europe – GEMAS project	4132	<0,003–0,35	0,018	a.r.	Reimann i in., red., 2014
Polska – GEMAS projekt Poland – GEMAS project	258	<0,003–0,05	<0,003	a.r.	Obecna praca This study

La Lantan

Wybrane informacje

Lantan wraz z cerem i innymi pierwiastkami grupy cerowej gromadzi się w składzie minerałów skałotwórczych (biotytu, apatyty, piroksenów i skaleni), a także w minerałach mniej rozpowszechnionych, takich jak monacyt, bastnasyt i ceryt. Kwaśne skały magmowe są znacznie bogatsze w lantan (45–55 mg/kg) w porównaniu ze skałami zasadowymi (6–15 mg/kg) (Reimann i in., 1998; Sadeghi i in., 2013). Wśród skał osadowych najbardziej zasobne w lantan są iłowce i łupki (50 mg/kg), uboższe – lessy (35 mg/kg), a najmniejszą jego zawartością charakteryzują się piaskowce (20 mg/kg). W węglanach obecność lantanu wiąże się z obecnością monacytu, cyrkonu i innych domieszek klastycznych (De Vos, Tarvainen, red., 2006). W warunkach hipergenicznych lantan cechuje bardzo mała mobilność z powodu sorpcji przez minerały ilaste, wodorotlenki metali i materię organiczną.

Źródła antropogeniczne

Lantan jest rozpraszany do środowiska w procesach eksploatacji i przetwórstwa skał zawierających jego minerały. Pierwiastek ten i jego związki znajdują zastosowanie w wielu nowoczesnych technologiach – w metalurgii, przy produkcji samochodowych katalizatorów, baterii hybrydowych, produkcji wielu urządzeń gospodarstwa domowego, szkieł optycznych, lamp, proszków polerskich, barwników i nawozów (Całus-Moszek, Białecka, 2012; Podbiera-Matysik i in., 2012).

Gleby

Zawartość lantanu w glebach jest związana z jego zawartością w skałach macierzystych. W badaniach obejmujących gleby całej Europy notowano od 1,10 do 143 mg/kg lantanu (Salminen, red., 2005). Przeciętna zawartość lantanu w różnych typach gleb Europy oceniona została na 26,1 mg/kg (Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007), a według danych projektu GEMAS zmienność lantanu mieści się w granicach 1–269 mg/kg (tab. 10). Gleby Słowacji zawierają średnio 38 mg/kg lantanu (Čurlík Šefčík, 1999), a we wcześniejszych badaniach z terenu Polski jego zawartość określono jako 11,9 mg/kg (Dudka, 1992).

Analizy zawartości lantanu w glebach Polski wykonane w ramach prezentowanych badań wahają się od 1,3 do 20,7 mg/kg, a jego rozkład przestrzenny jest podobny do rozkładu ceru.

Zakresy zawartości jak i wartości median w glebach pól uprawnych i glebach trwałych użytków zielonych są zbliżone (tab. 1; fig. 11).

W większości gleb zawartości lantanu są mniejsze od 14,7 mg/kg (tabl. 9). Wzbogacenia w granicach 14,7–16,9 mg/kg występują w kilku lokalizacjach: w glebach torfowych utworzonych na utworach zastoiskowych w rejonie Sępopola na Pojezierzu Mazurskim, w glebach rozwiniętych na utworach lessowych na południe od Kraśnika oraz na utworach fliszu na południowy wschód od Rzeszowa.

Większe tło geochemiczne lantanu zaznacza się na południu kraju. W Sudetach i Górach Opawskich przekracza 14,7 mg/kg, a w niektórych ich częściach zanotowano anomalie (powyżej 17,2 mg/kg). Podwyższenia zawartości występują w rejonach lokalizacji anomalii ceru i mają przypuszczalnie podobną genezę – są związane z mineralizacją skał podłoża przedczwartorzędowego i wystąpieniami lessów. W Sudetach znane są też rejony o większej zawartości lantanu (49–58 mg/kg). Są to miejsca występowania łyszczykowych łupków cynonośnych pasma Starej Kamienicy, okruszcowane w cynowym i siarczkowym stadium mineralizacji (Mayer i in., 1997).

Tabela 10
Table

Zawartość lantanu w glebach (mg/kg)
Lanthanum content in soils (mg/kg)

	n	Zakres Range	Mediana Median	Rozkład Extraction	Źródło Source
Gleby świata Soils – worldwide data			35	t.	Reimann et al., 2003
Europa – BSS projekt Europe – BSS project	748	<20–193	33	t.	Reimann et al., 2003
Europa – FOREGS projekt Europe – FOREGS project	843	1,10–143	23,5	t.	Salminen, ed., 2005
Słowacja Slovakia	5189	4–220	38	t.	Čurlik, Šefčík, 1999
Litwa Lithuania	696	0,3–59,7	13,4	t.	Kadūnas et al., 1999
Europa – GEMAS projekt Europe – GEMAS project	4132	<20–269	23	t.	Reimann et al., eds., 2014
Europa – GEMAS projekt Europe – GEMAS project	4132	1–230	14	a.r.	Reimann et al., eds., 2014
Polska – GEMAS projekt Poland – GEMAS project	258	1,3–20,7	7,5	a.r.	Obecna praca This study

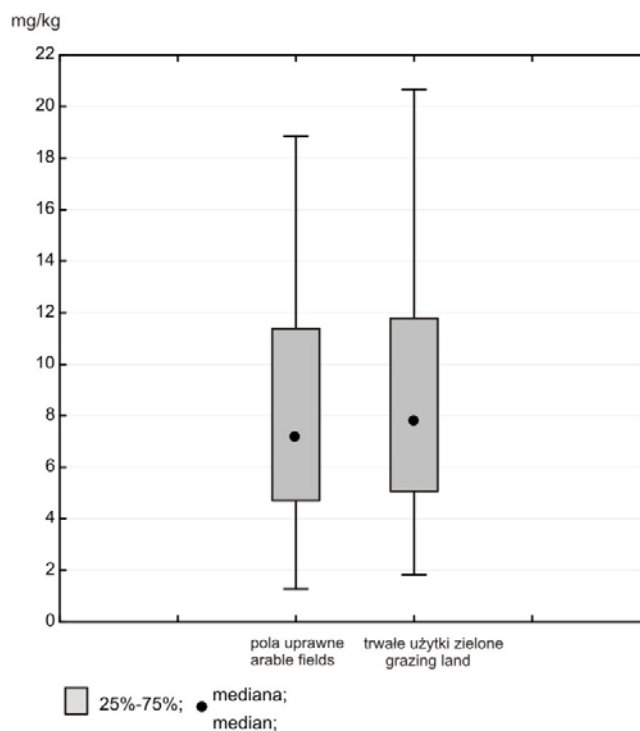


Fig. 11. Porównanie parametrów statystycznych zawartości lantanu w glebach pól uprawnych i trwałych użytków zielonych
Comparison of statistical parameters of lanthanum content in arable fields and grazing land soils

Mo Molibden

Wybrane informacje

Molibden rozproszony w litosferze związany jest głównie z kwaśnymi skałami magmowymi oraz utworami ilastymi. Przejawia zróżnicowane tendencje geochemiczne; koncentruje się zarówno w paragenezach siarczkowych, jak i tlenkach. Najczęściej występuje w postaci molibdenitu (MoS_2), który rozprasza się w granitach, ale może też towarzyszyć rudom cyny (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). W strefach utleniania molibdenitu spotykany jest powellit (CaMoO_4), a w obszarach utleniania kruszców ołowiu w paragenezie z galeną i cerusytem występuje wulfenit (PbMoO_4). Przeciętna zawartość molibdenu w skałach magmowych określana jest na 0,3–2 mg/kg, a w ilastych skałach osadowych na 3 mg/kg (Kabata-Pendias, Pendias; 1999, Reimann i in., 1998). Większe zawartości molibdenu występują w łupkach miedzionośnych, w łupkach bitumicznych – do 200 mg/kg i w kaustobiolitach – do 2% (Enzmann, 1972; Migaszewski, Gałuszka, 2003).

Źródła antropogeniczne

Molibden jest składnikiem stopów stalowych powodującym zwiększenie ich twardości i wytrzymałości. Jako dodatek stali kwasoodpornej zwiększa wytrzymałość na korozję. Druty molibdenowe są wykorzystywane w żarówkach, lampach elektronowych i elementach grzejnych pieców elektrycznych. Związki molibdenu używane są jako katalizatory w przemyśle naftowym, w produkcji farb, tuszów, tworzyw sztucznych i w formie dodatków do smarów odpornych na działanie wysokich temperatur.

Do środowiska przyrodniczego molibden może dostawać się z emisjami z zakładów górnictwa i hutnictwa metali, spalania węgla i zrzutu ścieków.

Gleby

W glebach molibden łatwo tworzy kompleksowe związki anionowe, mobilne w warunkach odczynu obojętnego i zasadowego. W środowiskach kwaśnych jest wiązany przez wodorotlenki glinu, żelaza i manganu oraz substancję organiczną i minerały ilaste, co ogranicza jego dostępność dla roślin. Molibden jest mikroelementem niezbędnym dla właściwego rozwoju roślin. Jego niedobór skutkuje pojawianiem się jasnych plam na liściach, obumieraniem pączków, trudnościami w wykształcaniu się blaszek liściowych, a szczególnie wrażliwe na jego brak są rośliny z rodziny kapustowatych.

Zawartość molibdenu w glebach świata określana jest na 0,1–7 mg/kg (tab. 11), a w

powierzchniowej warstwie gleb Europy stwierdzono go w zakresie <0,1–17,2 mg/kg (De Vos, Tarvainen, red., 2006). Na ogół zasobniejsze w ten pierwiastek są gleby o większej ilości części spławianych.

Na przeważającym obszarze Polski gleby zawierają mniej niż 0,45 mg/kg molibdenu (tabl. 10; fig.12). Regionalne zwiększenie zawartości (0,45–0,75 mg/kg) występuje w Karpatach i na ich przedpolu. Lokalnie w Karpatach zanotowano też zawartości powyżej 0,75 mg/kg molibdenu. Anomalie wiążą się ze składem chemicznym skał macierzystych gleb. Szczegółowe badania geochemiczne skał osadowych fliszu karpackiego (Gucwa, Wieser, 1980) wskazują, że najbardziej prawdopodobnym źródłem molibdenu są krzemionkowo-ilasto-margliste warstwy menilitowe, zawierające najwięcej bituminów wśród skał fliszu karpackiego oraz obfitujące w materiał piroklastyczny i metale (mangan, wanad, miedź i cynk). Zawartość molibdenu w tych warstwach może dochodzić do 144 mg/kg; średnio 35 mg/kg, a wartości współczynników korelacji Mo/C_{org} i Mo/bituminy wskazują na biogeniczne pochodzenie tego pierwiastka i gromadzenie dzięki fitoplanktonowi wapiennemu. Koncentrację molibdenu w warstwach menilitowych (0,1–22,1; średnio 1,25 mg/kg) wykazano też w regionalnym zdjęciu geochemicznym osadów strumieniowych w zachodnich Bieszczadach i Beskidzie Niskim (Bojakowska, Borucki, 1994).

Wzbogacenie w molibden w glebach Gór Wałbrzyskich (0,54–0,64 mg/kg) można wiązać, podobnie jak w Karpatach, z zasobnością skał macierzystych w materię organiczną. Są to głównie osady karbonu facji kulmowej (Cwojdziński, 2012; Sawicki, red., 1965).

Na Niżu Polskim lokalne anomalie molibdenu występują w glebach utworzonych na osadach aluwialnych Warty poniżej Poznania (do 1,57 mg/kg) oraz Bugu koło miejscowości Nur (do 1,03 mg/kg). W obydwu lokalizacjach wzbogacenia mają charakter antropogeniczny, a kumulacji molibdenu i innych metali w glebach utworzonych z mad tarasów zalewowych sprzyja obfitość materii organicznej oraz minerałów ilastych budujących namuły rzeczne.

Poniżej Poznania, w okolicach Międzychodu, źródłem wzbogacenia gleb w molibden są wody i osady transportowane Wartą, nawet z miejsc znacznie odległych. W obszarze zlewni Warty degradację jej wód i osadów powoduje działalność przemysłowa (szczególnie odwodnienia z górnictwa odkrywkowego węgla brunatnego z rejonu Konina i Bełchatowa oraz z zakładów przemysłu metalurgicznego z rejonu kłobucko-częstochowskiego), spływy i ścieki z obszarów aglomeracji miejskich Częstochowy i Poznania, a także rolnictwo. Gleby

zanieczyszczone molibdenem w tym rejonie obfitują też w siarkę (1100 mg/kg) i uran (1,9 mg/kg), pochodzące również z ognisk antropogenicznych.

Także w sąsiedztwie miejscowości Nur gleby wzbogacone w molibden charakteryzują się obfitością siarki (4000 mg/kg). Ponadto zanotowano w nich znaczącą koncentrację uranu (11,2 mg/kg) i innych pierwiastków. Źródłem metali w glebach rozwiniętych na utworach aluwialnych są wody i osady Bugu, niosące zanieczyszczenia substancjami szkodliwymi zrzucanymi w ściekach z południa Polski i krajów sąsiednich.

Na północy kraju, w okolicach Strzelna, zanotowano lokalne wzbogacenie w molibden (do 1 mg/kg), a także w chrom, rubid i tal, w glebach rozwiniętych na podłożu gliny zwałowej. Prawdopodobnym źródłem metali mogą być wietrzejące okruchy zmineralizowanych skał magmowych pochodzenia skandynawskiego występujące w glinach podłoża (Bohdziewicz i in., 1980; Skompski, 2000).

Tabela 11
Table

Zawartość molibdenu w glebach (mg/kg)
Molybdenum content in soils (mg/kg)

	n	Zakres Range	Mediana Median	Rozkład Extraction	Źródło Source
Gleby świata Soils – worldwide data		0,1–7	1,2	t.	Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007; Reimann et al., 2003
Europa – BSS projekt Europe – BSS project	747	<0,6–72	<0,6	HF	Reimann et al., 2003
Europa – FOREGS projekt Europe – FOREGS project	840	<0,1–21,3	0,62	t.	Salminen, ed., 2005
Słowacja Slovakia	5189	<0,2–48,6	0,5	t.	Čurlik, Šefčík, 1999
Litwa Lithuania	696	0,24–3,13	0,68	t.	Kadūnas et al., 1999
Europa – GEMAS projekt Europe – GEMAS project	4132	<2–33	<2	t.	Reimann et al., eds., 2014
Europa – GEMAS projekt Europe – GEMAS project	4132	0,03–14	0,42	a.r.	Reimann et al., eds., 2014
Polska – GEMAS projekt Poland – GEMAS project	258	0,05–1,71	0,19	a.r.	Obecna praca This study

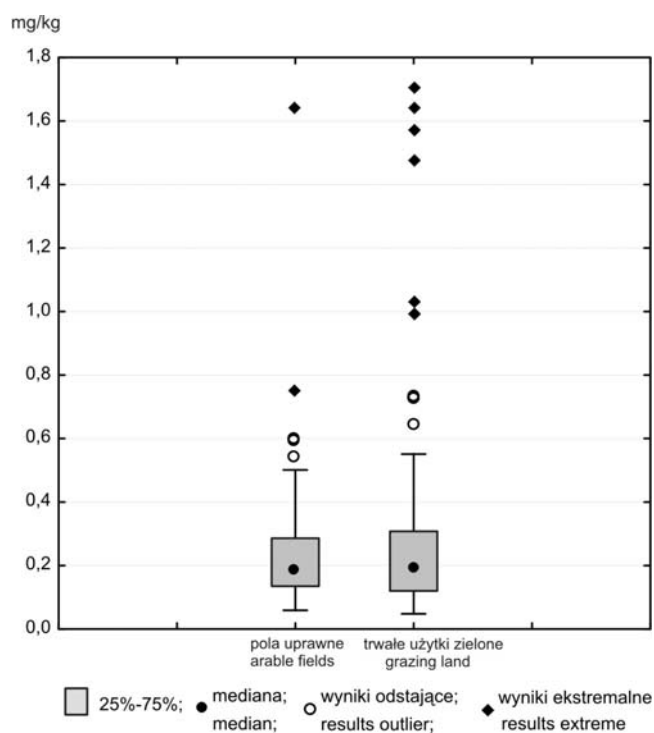


Fig. 12. Porównanie parametrów statystycznych zawartości molibdenu w glebach pól uprawnych i trwałych użytków zielonych
Comparison of statistical parameters of molybdenum content in arable fields and grazing land soils

Nb Niob

Wybrane informacje

Niob należy do pierwiastków rozproszonych w litosferze. Jego zawartość w kwaśnych skałach magmowych wynosi 15–60 mg/kg (Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007). Wyraźny jest jego związek z tytanem i cyrkonem, wpływający na koncentrację niobu w ilmenicie, tytanicie, cyrkonie, piroksenach i amfibolach. W pegmatytach granitowych spotykane są najważniejsze minerały niobu – niobit, kolumbit, fergusonit, samarskit i inne tlenki. W grupie skał osadowych najczęściej niobu zawierają osady ilaste (do 20 mg/kg).

Zarówno własne minerały niobu, jak i minerały skałotwórcze, w których jest rozproszony, należą do odpornych na etapie hipergenicznym, co umożliwia ich nagromadzenie w złożach okruchowych. Niob charakteryzuje bardzo mała mobilność we wszystkich środowiskach powierzchniowych, jednak może on ulegać uruchomieniu w obecności kompleksujących związków organicznych (Kabata-Pendias, Pendias, 1999).

Źródła antropogeniczne

Najważniejszym zastosowaniem niobu jest produkcja stopów z żelazem i niklem, bardzo odpornych na korozję, oraz stopów o właściwościach nadprzewodzących z cyną i glinem. Stopy niobu z cyną lub niobu z tytanem są stosowane w produkcji wyrobów elektronicznych, laserów, implantów oraz w przemyśle szklarskim. Węgiel niobu jest używany jako materiał ścierny.

Gleby

Średnia zawartość niobu w glebach świata została oceniona na 12 mg/kg (tab. 12), a jego zawartości w glebach z różnych regionów mieszczą się w granicach <4–8 mg/kg (Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007). W najbliższym sąsiedztwie Polski zawartości niobu określono jedynie w glebach Litwy, gdzie obliczono, że jego tło geochemiczne wynosi 12,7 mg/kg. W analizach projektu FOREGS wykazano, że jego najmniejszymi zawartościami (<6,50 mg/kg) charakteryzują się piaszczyste gleby Nizy Europejskiego, wykształcone na osadach polodowcowych (De Vos, Tarvainen, red., 2006).

Mapa rozmieszczenia niobu w glebach Polski na podstawie danych projektu GEMAS jest bardzo wyrazista. Na przeważającym obszarze kraju jego zawartość nie przekracza 0,50 mg/kg. Wzbogacenia >0,64 mg/kg, a lokalnie >0,81 mg/kg zanotowano w Sudetach i na ich przedpolu (tabl. 11). Maksymalną zawartością niobu (1,57 mg/kg) charakteryzują się gleby w rejonie

Bielawy i Dzierżoniowa, utworzone na podłożu gnejsów i granodiorytów zawierających ilmenit i rutyl (Lis, Sylwestrzak, 1986). Anomalne zawartości (do 1,37 mg/kg) występują też w rejonie zlewni Nysy Kłodzkiej (w glebach doliny Białej Łądeckiej), gdzie naturalnym źródłem niobu są łupki krystaliczne i gnejsy z ilmenitem i tytanitem (Marks i in., 2006). Kolejna anomalia niobu (do 1,20 mg/kg) zaznacza się w Górach Opawskich.

Większy zakres zawartości niobu i większa wartość mediany w glebach trwałych użytków zielonych w porównaniu z danymi dla pól uprawnych (tab. 1, fig. 13) wskazują na możliwość jego kumulacji w materii organicznej.

Tabela 12
Table

Zawartość niobu w glebach (mg/kg)
Niobium content in soils (mg/kg)

	n	Zakres Range	Mediana Median	Rozkład Extraction	Źródło Source
Gleby świata Soils – worldwide data			12	t.	Reimann et al., 2003
Europa – BSS projekt Europe – BSS project	748	<2–48	7	t.	Reimann et al., 2003
Europa – FOREGS projekt Europe – FOREGS project	843	0,45–134	9,68	t.	Salminen, ed., 2005
Litwa Lithuania	696	4,5–50,1	12,7	t.	Kadūnas et al., 1999
Europa – GEMAS projekt Europe – GEMAS project	4132	<2–174	13	t.	Reimann et al., eds., 2014
Europa – GEMAS projekt Europe – GEMAS project	4132	<0,02–21,1	0,50	a.r.	Reimann et al., eds., 2014
Polska – GEMAS projekt Poland – GEMAS project	258	0,05–1,57	0,22	a.r.	Obecna praca This study

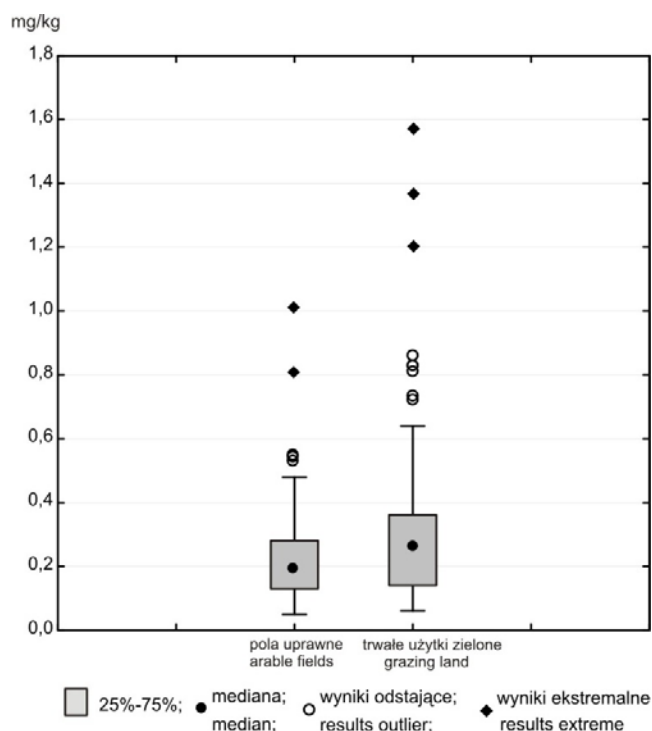


Fig. 13. Porównanie parametrów statystycznych zawartości niobu w glebach pól uprawnych i trwałych użytków zielonych
Comparison of statistical parameters of niobium content in arable fields and grazing land soils

Rb Rubid

Wybrane informacje

Rubid jest typowym pierwiastkiem rozproszonym; nie tworzy własnych minerałów, lecz najczęściej towarzyszy potasowi (w skaleniach, łuszczkach, chlorkach, minerałach ilastych), z którym łączy go zbliżony rozmiar promienia jonowego. Rozprasza się też w minerałach litu i cezu. Najwięcej rubidu (120–200 mg/kg) zawierają kwaśne skały magmowe i osady ilaste, a najmniej (2–20 mg/kg) skały węglanowe (Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007). W złożach polskich surowców ilastych (iłach poznańskich) zawartość rubidu wynosi 118–132 mg/kg (Bojakowska i in., 2010).

Źródła antropogeniczne

Pierwiastek ten i jego związki znajdują zastosowanie przy produkcji fotokomórek, farmaceutyków, świetlówek oraz specjalnych gatunków szkieł.

Gleby

Głównym źródłem rubidu w glebach jest wietrzenie skał zawierających minerały potasu i litu, stąd największe jego ilości dziedziczą gleby rozwinięte na granitach i gnejsach (120 mg/kg), a znacznie mniej tego pierwiastka gromadzi się w glebach utworzonych na osadach piaszczystych. Jony rubidu uwalniane w procesach rozkładu skał są przechwytywane przez krzemianowe produkty wietrzenia (głównie minerały ilaste i łuszczki) i materię organiczną.

W badaniach projektu FOREGS stwierdzono zawartość rubidu w glebach Europy od <2 do 390 mg/kg, a według danych projektu GEMAS zakres jego zmienności wynosi 0,22–562 mg/kg (tab. 13). W glebach wybranych rejonów Polski wcześniej notowano 7–28 mg/kg rubidu (Skibniewska, Kośla, 2007).

Analizy zawartości rubidu wykonane w ramach projektu GEMAS wykazały wahania od 1 do 29 mg/kg w glebach z terenu Polski. Zakresy zawartości oraz wartości median w glebach pól uprawnych i glebach trwałych użytków zielonych są zbliżone (tab. 1, fig. 14). Na przeważającym obszarze kraju zawartość rubidu nie przekracza 15 mg/kg. Na południu Polski, w kilku rejonach występują gleby o zawartościach powyżej 18 mg/kg tego pierwiastka (tabl. 12).

Maksymalną zawartość rubidu (29 mg/kg) zanotowano w glebach utworzonych na podłożu gnejsów i granodiorytów na przedpołu Sudetów (rejon Bielawy i Dzierżoniowa).

W Karpatach zwiększone zawartości rubidu (do 21 mg/kg) występują w glebach doliny rzeki Kamienicy (na wschód od Nowego Sącza), co można wiązać ze składem chemicznym skał macierzystych – paleogeńskich osadów ilastych fliszu karpackiego.

Kolejne wzbogacenia w rubid są zlokalizowane w pobliżu Staszowa, gdzie podłożem gleb są siarkonośne utwory mioceńskie (Marks i in., 2006). Źródłem rubidu w tych osadach mogą być przerosty ilów lub mineralizacja siarczanowa; rubid jest bowiem jednym z kationów zajmujących pozycje metali jednowartościowych w minerałach grupy ałunitu (Bolewski, 1982).

Tabela 13
Table

Zawartość rubidu w glebach (mg/kg)
Rubidium content in soils (mg/kg)

	n	Zakres Range	Mediana Median	Rozkład Extraction	Źródło Source
Gleby świata Soils – worldwide data			65	t.	Reimann et al., 2003
Europa – BSS projekt Europe – BSS project	748	<2–194	65	t.	Reimann et al., 2003
Europa – FOREGS projekt Europe – FOREGS project	845	<2–390	80	t.	Salminen, ed., 2005
Litwa Lithuania	655	14–140	63	t.	Kadūnas et al., 1999
Słowacja Slovakia	5189	3–527	84	t.	Čurlik, Šeřčík, 1999
Europa – GEMAS projekt Europe – GEMAS project	4132	<2–562	73	t.	Reimann et al., eds., 2014
Europa – GEMAS projekt Europe – GEMAS project	4132	0,22–329	14	a.r.	Reimann et al., eds., 2014
Polska – GEMAS projekt Poland – GEMAS project	258	1–29	7	a.r.	Obecna praca This study

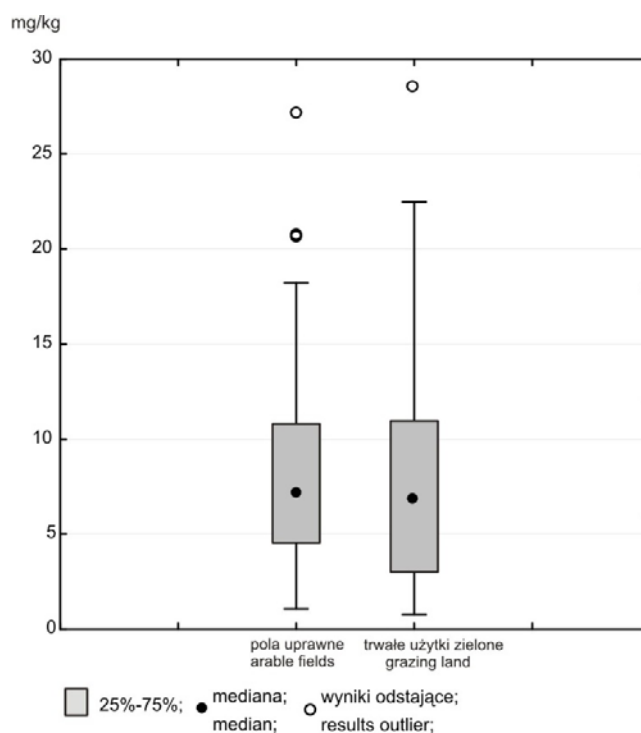


Fig. 14. Porównanie parametrów statystycznych zawartości rubidu w glebach pól uprawnych i trwałych użytków zielonych
Comparison of statistical parameters of rubidium content in arable fields and grazing land soils

Sb Antymon

Wybrane informacje

W skałach skorupy ziemskiej średnia zawartość antymonu określana jest na 0,1–0,9 mg/kg. Odznacza się on właściwościami sulfofilnymi i charakterem amfoterycznym (Reimann i in., 1998; Paulo, Strzelska-Smakowska, 2000). W skałach magmowych zawartość tego pierwiastka waha się w granicach 0,1–2 mg/kg, a w osadowych skałach ilastych może osiągać 4 mg/kg (Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007).

Z uwagi na łatwość przechodzenia antymonu do pomagmowych roztworów hydrotermalnych, koncentruje się on najczęściej w polimetalicznych złożach metali, często w postaci wypełnień próżni i szczelin (Polański, Smulikowski, 1969). W siarczkowych złożach rud antymonu najważniejszymi minerałami są antymonit (Sb_2S_3) i berthieryt (FeSb_2S_4), a w tlenowych – senarmontyt i walentynit (Sb_2O_3). W środowiskach hipergenicznych antymon cechuje mała ruchliwość i łatwe wiązanie przez tlenki i wodorotlenki żelaza i manganu, materię organiczną oraz minerały ilaste.

Źródła antropogeniczne

Największe zanieczyszczenie środowisk powierzchniowych Ziemi antymonem wiąże się z eksploatacją i przetwarzaniem jego rud oraz rud złota, miedzi i ołowiu, zawierających różnorodne domieszki minerałów. Wzbogacenie środowisk powierzchniowych Ziemi powodują też pyły ze spalania węgla (Karayigit i in., 2000), eksploatacja złóż rtęci (Plouffe i in., 2004), emisje spalin samochodowych (Dietl i in., 1996), ścieki przemysłowe i odpady komunalne (Watanabe i in., 1999) oraz wytwarzanie stopów lutowanych, łożysk, akumulatorów, broni, kompozytów do produkcji karoserii i konsoli samochodowych, urządzeń elektrotechnicznych, ognioodpornych tekstyliów i powłok przedmiotów plastikowych, powłok antykorozyjnych, półprzewodników, farb, środków bakteriobójczych, emalii ceramicznych i szkieł optycznych.

Gleby

W glebach niezanieczyszczonych z różnych regionów świata zawartość antymonu waha się od 0,05 do 2 mg/kg (Environment., 2006; Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007), a jego akumulacja związana jest przede wszystkim z warstwą powierzchniową (Ainsworth i in., 1990; Reimann i in., 2010). W obszarach historycznej eksploatacji i hutnictwa rud antymonu gleby

zawierają do kilku tysięcy mg/kg, a rośliny do kilkuset mg/kg tego pierwiastka (Ainsworth i in., 1990; Hammel i in., 2000; Hiller i in., 2012).

W powierzchniowej warstwie gleb Europy antymon stwierdzono w zakresie $<0,02\text{--}31,1$ mg/kg, a w glebach krajów nadbałtyckich użytkowanych rolniczo $<0,1\text{--}3,2$ mg/kg (Reimann i in., 2003). Tło geochemiczne w glebach Słowacji wynosi 0,7 mg/kg, a zmienność zawiera się w granicach $<0,1\text{--}247$ mg/kg (tab. 14). W glebach Szwecji i w powierzchniowej warstwie glin Finlandii notowano odpowiednio 0,07–0,41 i $<0,2\text{--}0,9$ mg/kg antymonu (Koljonen, red., 1992; Eriksson, 2001).

Według danych projektu GEMAS zawartość antymonu w większości gleb Polski nie przekracza 0,52 mg/kg (tabl. 13), a przeciętnie wynosi 0,14 mg/kg na terenach pól uprawnych i 0,17 mg/kg na obszarach trwałych użytków zielonych (fig. 15).

Wzbogacenia (0,42–0,60 mg/kg) występują w części Sudetów i niektórych partiach Karpat. Zawartości 0,52–0,61 mg/kg antymonu stwierdzono w okolicach Dobrej koło Bolesławca, w rejonie występowania rozsypiskowych złóż złota – piasków i żwirów złotonośnych na piaskowcach górnokredowych (Dziekoński, 1972). W materiale ze zwałów po historycznej eksploatacji złota na tym terenie (XII–XIV w.) notowano też srebro rodzime, magnetyt, ilmenit, tytanit i wiele innych minerałów, w których mogą występować przerosty minerałów antymonu lub jego domieszki w sieciach krystalicznych siarczków i tlenków innych metali. Wzbogacenie w antymon gleb z rejonu Sędziszawia koło Kamiennej Góry (0,52–0,60 mg/kg) można wiązać z okruszcowaniem skał macierzystych. Występuje tu mineralizacja kruszcami miedzi (Lis, Sylwestrzak, 1986), związana prawdopodobnie ze skałami wulkanicznymi karbonu i permu, której mogą towarzyszyć minerały antymonu.

W Karpatach zwiększone zawartości antymonu zanotowano w glebach rozwiniętych na paleogeńskich utworach fliszu podhalańskiego (łupkach, mułowcach i piaskowcach). W okolicy Rzepisk (położonych na wschód od Białki Tatrzańskiej) zawartości tego pierwiastka dochodzą do 1 mg/kg. Źródłem antymonu (a także molibdenu, żelaza, niklu, telluru i bizmutu) są tu przypuszczalnie twory fliszowe zawierające materiał pochodzenia magmowego – wkładki tufitów. Podobne wzbogacenie w antymon stwierdzono w powierzchniowej warstwie gleb uprawnych w rejonie Pszczyzny, gdzie jego zawartość określono na 0,34–2,26 mg/kg (Loska i in., 2004).

Lokalna anomalia antymonu (do 1,03 mg/kg) występuje w okolicy wsi Kamionka, położonej w pobliżu Czerska (na pograniczu Borów Tucholskich). W sąsiedztwie działek, z których pobrano próbki gleb, zlokalizowana jest duża ferma hodowlana. Prawdopodobnym źródłem antymonu są ścieki i odpady hodowlane środków weterynaryjnych zawierające pięciosiarczek antymonu (Sb_2S_5) i stosowane w leczeniu zwierząt (Customs, 2012).

Punktowe anomalie antymonu występują też w glebach łąkowych rozwiniętych na osadach aluwialnych w dolinach Noteci (do 0,71 mg/kg) i Bugu (do 0,66 mg/kg).

Tabela 14
Table

Zawartość antymonu w glebach (mg/kg)
Antimony content in soils (mg/kg)

	n	Zakres Range	Mediana Median	Rozkład Extraction	Źródło Source
Gleby świata Soils – worldwide data			0,5		Reimann et al., 2003
Europa – BSS projekt Europe – BSS project	747	<0,1–3,2	0,24	HF	Reimann et al., 2003
Europa – FOREGS projekt Europe – FOREGS project	840	0,02–31,1	0,60	t.	Salminen, ed., 2005
Słowacja Slovakia	5189	<0,1–247	0,7		Čurlik, Šeřčík, 1999
Europa – GEMAS projekt Europe – GEMAS project	4132	<5–36	<5	t.	Reimann et al., eds., 2014
Europa – GEMAS projekt Europe – GEMAS project	4132	<0,02–25	0,26	a.r.	Reimann et al., eds., 2014
Polska – GEMAS projekt Poland – GEMAS project	258	0,06–1,03	0,16	a.r.	Obecna praca This study

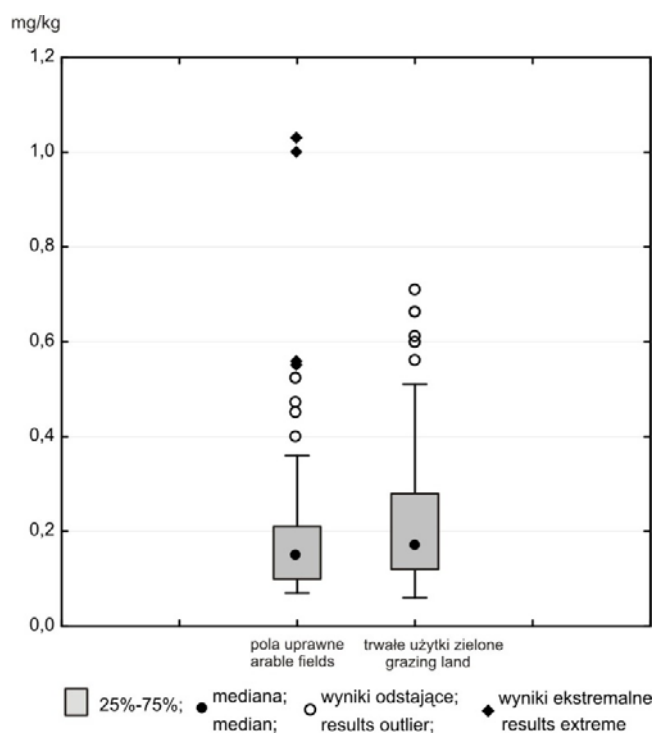


Fig. 15. Porównanie parametrów statystycznych zawartości antymonu w glebach pól uprawnych i trwałych użytków zielonych
Comparison of statistical parameters of antimony content in arable fields and grazing land soils

Sc Skand

Wybrane informacje

Skand rozprasza się w minerałach innych pierwiastków w skałach litosfery. Rozmiar promienia jonowego wpływa na jego związek z żelazem i magnezem. W skałach magmowych, gdzie jego zawartość wynosi 3–15 mg/kg (Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007), skand jest obecny głównie w piroksenach, amfibolach i biotycie, ale też w ilmenicie i cyrkonie. Bazalty i gabra są bogatsze w skand (30–40 mg/kg) w porównaniu z granitami (<10 mg/kg). Wśród skał osadowych do najbogatszych w ten pierwiastek należą osady ilaste, szczególnie łupki bogate w związki żelaza, oraz węgiel i ropa naftowa.

Źródła antropogeniczne

Środowiska powierzchniowe Ziemi mogą zostać wzbogacone w skand w obszarach pozostających pod wpływem emisji z elektrowni i elektrociepłowni. Źródłami jego przenikania do gleb, osadów i wód są też: produkcja stopów, elementów telewizorów, laserów, energooszczędnego sprzętu oświetleniowego i szkła.

Gleby

W glebach świata zawartość skandu zmienia się od 0,8 do 28 mg/kg (tab. 15) i jest związana z zawartością związków żelaza i glinu oraz materii organicznej. Tło geochemiczne całkowitej ilości skandu w glebach Europy, określone w badaniach projektów FOREGS i GEMAS wynosi 8 mg/kg, a jego przeciętna ilość po rozkładzie w wodzie królewskiej 2 mg/kg.

Na terytorium Polski północnej i centralnej (w większości pokrytym glebami piaszczystymi) zawartość skandu nie przekracza 2,4 mg/kg (tabl. 14). Podobne są wyniki bardziej szczegółowych badań piaszczystych gleb leśnych z terenu Opolszczyzny, gdzie wykrywano go w ilości 1,9–3,1 mg/kg (Kłós, 2009). Regionalne zwiększenie zawartości skandu (do 3,5 mg/kg) występuje w Sudetach, gdzie jego źródłem są prawdopodobnie skały macierzyste gleb. W dolinie górnego Bobru (na północ od Kamiennej Góry) gleby rozwinęły się na podłożu karbońskich zlepieńców, szarogłazów, mułowców i ilowców, w których źródłem skandu są ich składniki, zaś w okolicy Białej Łądeckiej dostarczają go prawdopodobnie odsłaniające się amfibolity. Na Śląsku Cieszyńskim (w okolicy Godziszowa) zanotowano 4,4 mg/kg skandu w glebach utworzonych na podłożu cieszyńskich obfitujących w pirokseny i amfibole.

W Karpatach lokalne wzbogacenia w skand (powyżej 3 mg/kg) w dorzeczach Dunajca i Wisłoki można wiązać ze składem chemicznym skał macierzystych – paleogeńskich osadów ilastych fliszu karpackiego. Są to różnobarwne łupki ilaste, miejscami syderytyczne (Paul, 1991, 1993). Prawdopodobne jest wzbogacenie ich również w skand, związane z jego zwiększoną zawartością w minerałach żelaza.

Zawartości przeciętne skandu w glebach trwałych użytków zielonych i pól uprawnych są prawie identyczne (fig. 16).

Tabela 15
Table

Zawartość skandiu w glebach (mg/kg)
Scandium content in soils (mg/kg)

	n	Zakres Range	Mediana Median	Rozkład Extraction	Źródło Source
Gleby świata Soils – worldwide data		0,8–28			Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007
Europa – BSS projekt Europe – BSS project	747	<2–36	7	t.	Reimann et al., 2003
Europa – BSS projekt Europe – BSS project	747	0,6–27	6	HF	Reimann et al., 2003
Europa – FOREGS projekt Europe – FOREGS project	843	<0,5–54,1	8,21	t.	Salminen, ed., 2005
Litwa Lithuania	696	0,1–27,4	5,7	t.	Kadūnas et al., 1999
Europa – GEMAS projekt Europe – GEMAS project	4132	<2–42	8	t.	Reimann et al., eds., 2014
Europa – GEMAS projekt Europe – GEMAS project	4132	<0,05–22	2	a.r.	Reimann et al., eds., 2014
Polska – GEMAS projekt Poland – GEMAS project	258	<0,1–4,4	0,8	a.r.	Obecna praca This study

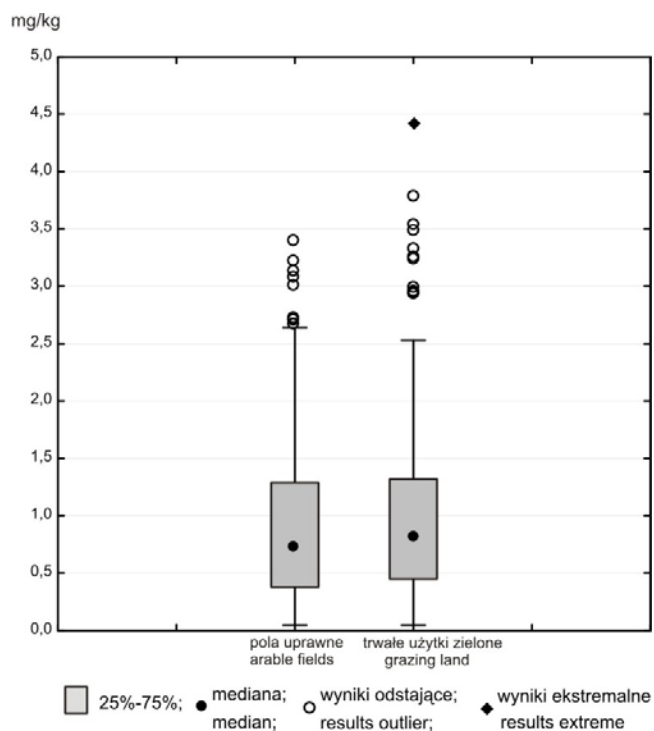


Fig. 16. Porównanie parametrów statystycznych zawartości skandiu w glebach pól uprawnych i trwałych użytków zielonych
Comparison of statistical parameters of scandium content in arable fields and grazing land soils

Se Selen

Wybrane informacje

Właściwości chalkofilne selenu powodują jego koncentrację wraz z siarką w siarczkowych złożach metali. Gromadzi się on najczęściej w różnych siarczках prostych (pirycie, galenie, chalkopirycie, sfalerycie, molibdenicie), które mogą zawierać do 20% selenu. Zasadowe skały magmowe są nieco bogatsze w ten pierwiastek (0,01–0,12 mg/kg) w porównaniu ze skałami kwaśnymi (0,01–0,05 mg/kg) (Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007). Wśród skał osadowych zwiększonymi koncentracjami selenu wyróżniają się łupki ilaste (0,3–0,6 mg/kg) oraz węgiel i ropa naftowa (do 10 mg/kg). Wzbogacone w selen są też złoża uranu, w których gromadzi się w formie selenków lub siarczków selenonośnych (Polański, 1974). W procesach wietrzenia selen charakteryzuje łatwe uruchomienie i sorpcja przez wodorotlenki żelaza i minerały ilaste.

Źródła antropogeniczne

Źródłem zanieczyszczenia środowiska selenem są procesy spalania węgla i produktów przeróbki ropy naftowej, zrzuty ścieków przemysłowych, hutnictwo rud miedzi i ołowiu, a także działalność przemysłu tłuszczowego i produkcja barwników. Jego związki są też używane przy wytwarzaniu półprzewodników, farmaceutyków, kosmetyków i leków, a także jako dodatek w nawozach i środkach owadobójczych. Selen pozyskiwany jest jako produkt uboczny procesu elektrorafinacji miedzi.

Gleby

Selen jest biopierwiastkiem istotnym i niezbędnym do życia, choć w organizmach roślin i zwierząt znajduje się w śladowych ilościach. Jego obecność warunkuje prawidłowy przebieg wielu procesów fizjologicznych i biochemicznych, a zarówno niedobór, jak i nadmiar skutkują schorzeniami. Niekiedy deficytom selenu w glebie przypisywana jest zbyt duża rola w wywoływaniu chorób, a szczególnie zapadalności ludzi na nowotwory. Takiej opinii przeczą kompleksowe badania zawartości selenu w glebie, wodzie pitnej, roślinach i tkankach ciała ludzkiego przeprowadzone we wschodnich Chinach, które udowodniły, że o wiele groźniejszy dla zdrowia jest na przykład nadmiar azotanów w wodzie pitnej czy innych składników w diecie (Appleton i in., 2006).

Naturalna zawartość selenu w glebach świata waha się od 0,1 do 3,5 mg/kg (tab. 16), a jego podstawowymi źródłami są składniki skał macierzystych i depozycje atmosferyczne.

Mediana zawartości selenu w glebach Europy (po ekstrakcji wodą królewską) jest siedmiokrotnie większa (2,1 mg/kg) w porównaniu z medianą gleb Polski (0,3 mg/kg).

Wcześniej w glebach Polski wykrywano ten pierwiastek w ilości 0,04–0,64 mg/kg (Borowska i in., 2007; Tomza-Marciniak i in., 2010), uważanej za stężenie deficytowe. Wyniki badań projektu GEMAS potwierdziły wcześniejsze obserwacje, wykazując zawartość selenu w granicach <0,1–1,8 mg/kg. Rozkład przestrzenny selenu w różnych regionach wydaje się być determinowany przez chemizm skał macierzystych i procesy glebotwórcze. W większości badanych gleb jego zawartość nie przekracza 0,5 mg/kg (fig. 17, tabl. 15). Większe stężenia (>0,8 mg/kg) występują tylko w kilku lokalizacjach w glebach trwałych użytków zielonych bogatych w materię organiczną. Pozytywna korelacja selenu i materii organicznej potwierdza obserwacje innych autorów, wskazujących na jego gromadzenie w materii organicznej (Niedzielski i in., 2000; Borowska i in., 2007; Patorczyk-Pytlik, Kulczycki, 2009). Maksymalną zawartość selenu (1,8 mg/kg) stwierdzono w glebach łąkowych doliny dolnego Bugu, utworzonych na holocenijskich madach rzecznych, torfach i namulach bogatych w materię organiczną (do 25% TOC), która może sorbować selen (podobnie jak inne pierwiastki), zaś jego źródło jest trudne do określenia. Podobne wzbogacenie zarówno w selen (1,1 mg/kg), jak i węgiel organiczny (do 20% TOC) występuje w glebach doliny Noteci. Zwiększona zawartość selenu (1,2 mg/kg) warunkowana obfitością materii organicznej została również stwierdzona w glebach doliny górnego Wieprza, utworzonych na podłożu holocenijskich mad rzecznych i torfów.

W kilku lokalizacjach, zarówno na północy, jak i na południu kraju, zanotowano zawartości dochodzące do 0,8–0,9 mg/kg selenu. W dolinie Wisłoki zwiększona zawartość selenu występuje w glebach utworzonych na osadach aluwialnych, osadzanych w wyniku wietrzenia serii oligocenijskich łupków i zlepieńców Karpat zewnętrznych oraz czwartorzędowych lessów na ich przedpolu.

W rejonie Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego występuje strefa gleb o zawartości selenu w zakresie 0,5–0,6 mg/kg, która jest przypuszczalnie związana z emisjami tego pierwiastka z hut miedzi.

Tabela 16
Table

Zawartość selenu w glebach (mg/kg)
Selenium content in soils (mg/kg)

	n	Zakres Range	Mediana Median	Rozkład Extraction	Źródło Source
Gleby świata Soils – worldwide data		0,1–3,5			Kabata-Pendias, Mukherije, 2007
Europa – BSS projekt Europe – BSS project	743	0,02–7,6	0,14	a.r.	Reimann et al., 2003
Słowacja Slovakia	5189	<0,1–4,0	0,1	t.	Čurlík, Šefčík, 1999
Europa – GEMAS projekt Europe – GEMAS project	4132	<2–42	8	t.	Reimann et al., eds., 2014
Europa – GEMAS projekt Europe – GEMAS project	4132	<0,05–22	2,1	a.r.	Reimann et al., eds., 2014
Polska – GEMAS projekt Poland – GEMAS project	258	<0,1–1,8	0,3	a.r.	Obecna praca This study

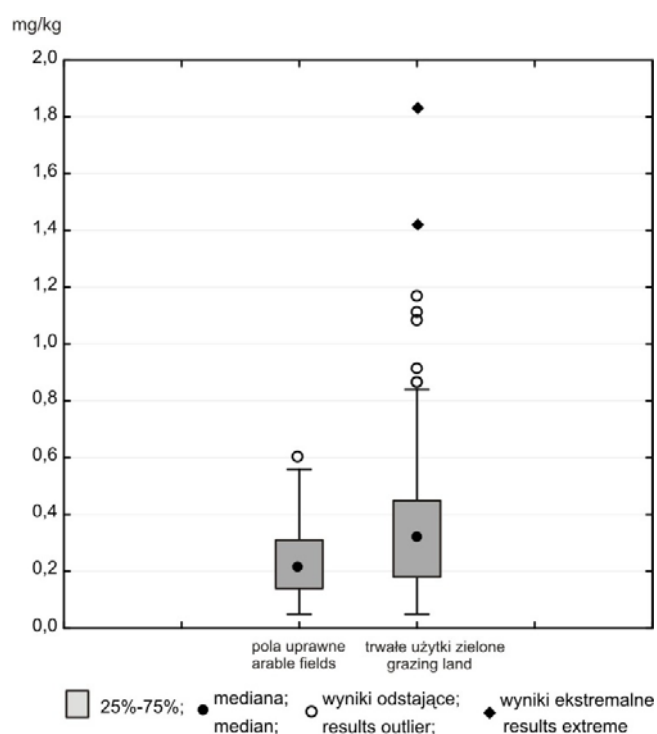


Fig. 17. Porównanie parametrów statystycznych zawartości selenu w glebach pól uprawnych i trwałych użytków zielonych
Comparison of statistical parameters of selenium content in arable fields and grazing land soils

Sn Cyna

Wybrane informacje

Cyna należy do pierwiastków mało mobilnych w środowisku. Występuje w postaci rozproszonej w skałach skorupy ziemskiej, a jej zawartość jest największa w kwaśnych skałach magmowych (1,3–3,6 mg/kg) i osadach ilastych (6–10 mg/kg) (Kabata-Pendias, Pendias, 1999; Reimann i in., 2003). Cyna najczęściej tworzy odporny na wietrzenie kasyteryt (SnO_2). Uwalniana ze struktur minerałów w trakcie procesów wietrzeniowych jest sorbowana przez minerały ilaste, tlenki żelaza i glinu oraz materię organiczną, co powoduje jej wtórną kumulację w osadach i węglu, w którym jej zawartość może dochodzić do 2,3 mg/kg, (Llorens i in., 2000).

Źródła antropogeniczne

Cyna znajdowała zastosowanie od czasów starożytnych; była składnikiem brązu wraz z miedzią, zaś jej stopy ze srebrem były używane do wyrobu monet. Do znaczących źródeł zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego cyną należy spalanie węgla i odpadów, zrzuty ścieków przemysłowych, produkcja blach cynowanych i stopów lutowanych (Sn–Pb), tworzyw sztucznych, barwników, pestycydów i preparatów ochrony drewna (Paulo, Strzelska-Smakowska, 1994). Zawartość cyny w popiołach lotnych może sięgać do 8,7 mg/kg (Llorens i in., 2000).

W środowiskach wodnych cyna tworzy związki o różnym stopniu mobilności i toksyczności, które mogą podlegać akumulacji w tkankach roślin i zwierząt (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Naturalnie zwiększone ilości związków cyny w wodach i glebach występują w rejonach złóż kasyterytu.

Gleby

Przeciętna zawartość cyny w glebach świata szacowana jest na 3,5–4,0 mg/kg (tab. 17). W glebach Europy stwierdzono cynę w zakresie <2–106 mg/kg, a jej największe zawartości notowano w glebach rozwiniętych na granitach i w obszarach mineralizacji cynowo-wolframowej.

Według danych projektu GEMAS zawartość cyny w większości gleb Polski nie przekracza 1 mg/kg, a przeciętnie wynosi 0,4 mg/kg (tab. 17). Bogatsze w ten pierwiastek są gleby znacznej części Sudetów (1,0–1,3 mg/kg), zaś między dolinami Bobru i Kwisy zanotowano anomalię z zawartością 2,6 mg/kg cyny (tabl. 16). W tym rejonie zawartości anomalne mają charakter wzbogaceń naturalnych, związanych z występowaniem złóż kasyterytu w łupkach kwarcytowo-luszczykowo-chlorytowych w Górach Izerskich (Jaskólski, 1960; Madziarz, Sztuk, 2006). Złoża te

były okresowo eksploatowane w Gierczynie, w Przecznicy i w Kamienicy Małej (Paulo, Strzelska-Smakowska, 1994). Gnejsy i łupki są mało odporne na wietrzenie, a materiał wtórny z ich niszczenia może przemieszczać się w osadach rzecznych na znaczną odległość. Badania szlichów z aluwii tego obszaru wykazywały zawartość $<0,01\%$ SnO_2 , a średnia zawartość cyny w złożu w Gierczynie dochodzi do 2% (Madziarz, Sztuk, 2006).

W glebach łąkowych rozwiniętych na osadach aluwialnych Odry (poniżej Wrocławia i ujścia Bystrzycy) zawartość cyny osiąga 2 mg/kg. Źródłem metalu mogą być zarówno osady rzek drenujących utwory Sudetów, jak i ścieki przemysłowe Wrocławia. Na Dolnym Śląsku w wielu rejonach stwierdzano przejawy wystąpień kasyterytu bez znaczenia przemysłowego (Jaskólski, 1960; Lis, Sylwestrzak, 1986), które mogą powodować wzbogacenie osadów w ten minerał. We Wrocławiu działają zakłady przemysłu chemicznego, metalurgicznego, samochodowego, spożywczego oraz elektrociepłowni. Ścieki przemysłowe odprowadzane są w większości do miejskich urządzeń kanalizacyjnych, a następnie do Odry. Źródłem poważnych emisji zanieczyszczeń pyłowych są elektrociepłownie, rozpraszające pyły ze spalania węgla, które mogą zawierać cynę.

Lokalne anomalie cyny na Niziu Polskim (w dolinach Obry, Gwdy i Noteci oraz na Żuławach) przypuszczalnie są efektem działalności przemysłowej. Źródłem tego pierwiastka są ścieki i odpady powstające w przemyśle metalurgicznym (głównie w procesach galwanizacji), farbiarskim, elektronicznym, w produkcji tworzyw sztucznych i środków ochrony roślin oraz rozpraszanie pyłów ze spalania węgla. Wskazanie konkretnych źródeł zanieczyszczeń wymaga bardziej szczegółowych badań.

Tabela 17
Table

Zawartość cyny w glebach (mg/kg)
Tin content in soils (mg/kg)

	n	Zakres Range	Mediana Median	Rozkład Extraction	Źródło Source
Gleby świata Soils – worldwide data		3,5–4,0			Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007
Europa – BSS projekt Europe – BSS project	747	<1–6,8	1,1	HF	Reimann et al., 2003
Europa – FOREGS projekt Europe – FOREGS project	845	<2–106	3	t.	Salminen, ed., 2005
Słowacja Slovakia	5189	<1–227	5	t.	Čurlik, Šefčík, 1999
Litwa Lithuania	696	0,62–7,94	2,10	t.	Kadūnas et al., 1999
Europa – GEMAS projekt Europe – GEMAS project	4132	<4–809	<4	t.	Reimann et al., eds., 2014
Europa – GEMAS projekt Europe – GEMAS project	4132	<0,1–158	0,7	a.r.	Reimann et al., eds., 2014
Polska – GEMAS projekt Poland – GEMAS project	258	0,1–2,6	0,4	a.r.	Obecna praca This study

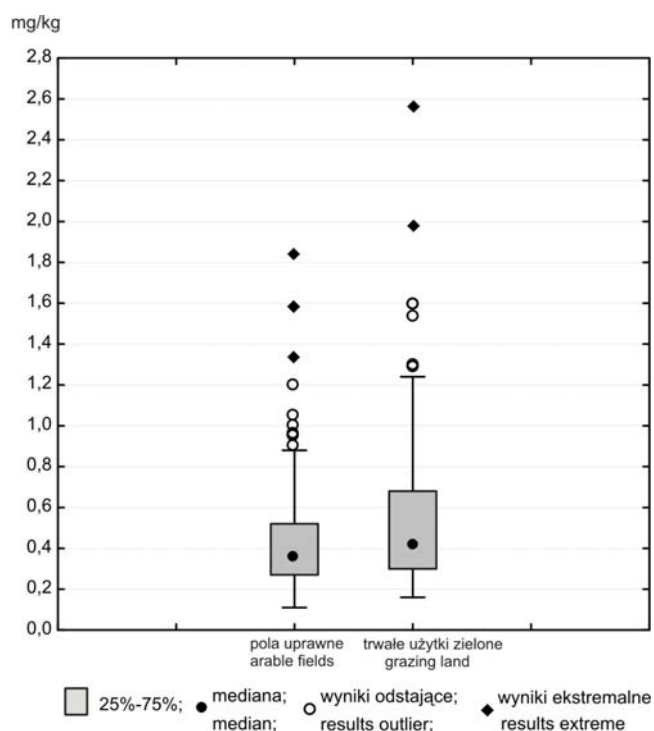


Fig. 18. Porównanie parametrów statystycznych zawartości cyny w glebach pól uprawnych i trwałych użytków zielonych
Comparison of statistical parameters of tin content in arable fields and grazing land soils

Te Tellur

Wybrane informacje

Pomimo dużego rozproszenia w skałach skorupy ziemskiej (0,001–0,005 mg/kg) tellur posiada możliwości tworzenia własnych minerałów (tellurków i telluro-siarczków) gromadzących się w złożach siarczkowych. Tellur wchodzi też w postaci domieszek w struktury pirytu, chalkopirytu, molibdenitu i innych siarczków, które mogą go zawierać w ilości 70–430 mg/kg (Dill, 2010). Podczas ich wietrzenia i utleniania jony siarczanowe są odprowadzane, zaś tellur osadza się z wodorotlenkami żelaza. Inną możliwością kumulacji stwarza materia organiczna, czego dowodem jest zawartość 0,02–2 mg/kg telluru w węglu i popiołach lotnych (Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007). Wzbogaceniem w tellur odznaczają się szarogłazy i łupki, w których jego zawartość może osiągać 1 mg/kg.

Źródła antropogeniczne

Tellur pozyskiwany jest jako produkt uboczny w procesie elektrorafinacji miedzi i innych siarczków (np. ołowiu). Pierwiastek ten znajduje zastosowanie jako dodatek w stopach zapobiegający ich korozji i dodatek do wyrobów gumowych zwiększający odporność na starzenie się i wysoką temperaturę. Służy też jako barwnik szkła, katalizator niektórych reakcji i składnik półprzewodników. Tellur znajduje zastosowanie w urządzeniach termoelektrycznych w chłodziarkach, pompach cieplnych, detektorach cieplnych, laserach, precyzyjnych kamerach teleskopowych, w satelitach, zdalnych stacjach przewidywania pogody i w sondach kosmicznych.

Gleby

Według danych projektów FOREGS i GEMAS zawartość telluru w glebach Europy waha się od <0,02 do 0,95 mg/kg (tab. 18). Jego najmniejsze zawartości są typowe dla piaszczystych gleb Niżu Europejskiego, a anomalie występują w obszarach mineralizacji polimetalicznej (w tym złota i kruszców antymonu, srebra, cynku i ołowiu, a także w pobliżu hut metali (De Vos, Tarvainen, red., 2006; Perkins, 2011).

W glebach Polski badanych w ramach projektu GEMAS zanotowano od <0,02 do 0,11 mg/kg telluru. Zbyt niska granica oznaczalności tego pierwiastka pozwala jedynie na stwierdzenie jego zawartości nie przekraczającej 0,02 mg/kg na przeważającym obszarze kraju (tabl. 17). Na południu Polski w kilku rejonach występują gleby o większych zawartościach tego

pierwiastka. W części przygranicznej Karpat zaznacza się wyraźny pas gleb wzbogaconych w tellur (0,04–0,08 mg/kg). Jego prawdopodobnym źródłem są utwory fliszowe, a szczególnie oligoceńskie serie piaskowcowo-iłowcowe. Źródłem materiału do ich tworzenia mogły być wietrzejące starsze utwory z rejonu Słowacji i Ukrainy, gdzie w złożach metali znane są domieszki tellurków (Řídkošíl i in., 2001; Cook i in., 2005).

Rejon gleb o zwiększonej zawartości telluru (do 0,11 mg/kg) rozciąga się między dolinami górnego Wieprza i środkowego Sanu. Skałami macierzystymi gleb są tu przeważnie czwartorzędowe lessy oraz utwory węglanowo-ilaste górnej kredy. W przeglądowym zdjęciu geochemicznym Polski stwierdzono w tym rejonie wzbogacenie gleb w kobalt, chrom, miedź, nikiel i żelazo, co wiąże się prawdopodobnie z domieszką materiału wulkanicznego w tych utworach (Lis, Pasieczna, 1995). Zwiększone zawartości telluru mogą pochodzić z tego samego źródła. Badania współczesnych emanacji wulkanicznych wskazują na ich znaczącą rolę w transporcie i przemieszczaniu wielu metali (w tym telluru) oraz formowaniu ich złóż (Williams-Jones i in., 2002).

Lokalne wzbogacenie gleb w tellur zaznacza się też w dolinie górnej Pilicy, w glebach utworzonych na utworach węglanowych i piaskowcach glaukonitowych kredy pokrytych lessami. Anomalia ma przypuszczalnie pochodzenie geogeniczne, choć częściowo może wiązać się z wieloletnią emisją pyłów przemysłowych z huty stali w Zawierciu. Gleby tego rejonu są też wzbogacone w beryl, cer, hafn, lantan, cyrkon, niob i selen. Kolejne miejsce wystąpienia gleb o zawartości telluru do 0,07 mg/kg to rejon między Buskiem a Staszowem, gdzie skałami macierzystymi są siarkonośne wapienie organodetrytyczne i gipsy.

Z uwagi na bardzo małą zmienność zawartości telluru i brak możliwości obliczenia median (wartości poniżej granicy oznaczalności) nie zamieszczono porównania jego zmienności w glebach pól uprawnych i trwałych użytków zielonych.

Tabela 18
Table

Zawartość telluru w glebach (mg/kg)
Tellurium content in soils (mg/kg)

	n	Zakres Range	Mediana Median	Rozkład Extraction	Źródło Source
Gleby świata Soils – worldwide data			0,005	t.	Reimann et al., 2003
Europa – BSS projekt Europe – BSS project	744	<0,005–0,07	0,008	a.r.	Reimann et al., 2003
Europa – FOREGS projekt Europe – FOREGS project	840	<0,02–0,93	0,03	t.	Salminen, ed., 2005
Europa – GEMAS projekt Europe – GEMAS project	4132	<0,02–0,95	<0,02	a.r.	Reimann et al., eds., 2014
Polska – GEMAS projekt Poland – GEMAS project	258	<0,02–0,11	<0,02	a.r.	Obecna praca This study

Th Tor

Wybrane informacje

W skałach magmowych tor, podobnie jak uran, jest rozproszony w minerałach akcesorycznych, takich jak monacyt, ksenotym i cyrkon. W utworach pomagmowych pojawiają się minerały własne toru (toryt, szereg mineralny uraninit-torianit). Na tym etapie charakterystyczne jest też jego powiązanie z lantanowcami, niobem, tantalumem i tytanem (Polański, 1974). Wśród skał magmowych do najbogatszych w tor należą alkaliczne granity gromadzące do kilkudziesięciu mg/kg, zaś w bazaltach są to zawartości rzadko przekraczające 1 mg/kg (De Vos, Tarvainen, red., 2006).

W skałach osadowych tor jest skupiony w minerałach odpornych na wietrzenie (monacyt, cyrkon złóż rozsypiskowych) i minerałach ilastych. Skały ilaste zawierają 10–12 mg/kg toru, piaskowce i utwory węglanowe 2–4 mg/kg (Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007; Bojakowska i in., 2010). W węglu brunatnym i kamiennym tor ulega znacznej koncentracji, osiągając zawartości dochodzące do 30–35 mg/kg (Bojakowska i in., 2008).

Źródła antropogeniczne

Tor jest pozyskiwany ze złóż piasków monacytowych jako produkt uboczny przy produkcji tytanu i cyrkonu. Najważniejsze zastosowanie znajduje jako paliwo w reaktorach jądrowych, gdzie jest zużywany w całości, nie stwarzając problemu odpadów radioaktywnych uciążliwych dla środowiska. Te reaktory z powodzeniem spalają też odpady radioaktywne z tradycyjnych uranowych elektrowni jądrowych. Tor stosowany jest również w czujnikach fotoelektrycznych, soczewkach i jako dodatek do stopów z metalami.

Gleby

Zawartość toru w glebach świata waha się w granicach 3,4–10,5 mg/kg (tab. 19); średnio wynosi 9,4 mg/kg (Reimann i in., 2003). Przeciętna zawartość toru została określona w ramach projektu FOREGS w glebach Europy na 7,24 mg/kg.

Według analiz projektu GEMAS zawartość toru w glebach Polski zmienia się w zakresie 0,1–5,3 mg/kg (mediana 1,0 mg/kg), a wahania w glebach pól uprawnych i glebach trwałych użytków zielonych są zbliżone (tab. 1, fig. 19.).

Na przeważającym obszarze kraju tor występuje w zakresie 0,1–3,2 mg/kg (tabl. 18). W północnej części Polski tylko na Żuławach i w rejonie Sępopola na Pojezierzu Mazurskim jego zawartości dochodzą do 4 mg/kg.

W kilku lokalizacjach na południu kraju występują wzbogacenia gleb w tor. Należy do nich anomalia na Podkarpaciu (z maksimum 5,3 mg/kg toru w glebach łąkowych wykształconych na namulach holocenijskich między dolinami Wisłoki i Wisłoka), obejmująca także rejon zlewni dolnego Dunajca oraz część doliny Wisły na wschód od Krakowa (zawartości do 4,4 mg/kg). W okolicy Godziszowa na Śląsku Cieszyńskim wzbogacone w tor (4,4 mg/kg) są gleby utworzone na namulach strumienia rozcinającego utwory węglanowo-lupkowe fliszu karpackiego, zasobne we frakcję ilastą. Zwiększeniem zawartości toru wyróżniają się też gleby doliny Nysy Kłodzkiej, gdzie jego źródłem są przypuszczalnie wychodnie karbońskich granitów i granodiorytów, w których znane są wystąpienia monacytu w żyłach pegmatytowych (Lis, Sylwestrzak, 1986).

Tabela 19
Table

Zawartość toru w glebach (mg/kg)
Thorium content in soils (mg/kg)

	n	Zakres Range	Mediana Median	Rozkład Extraction	Źródło Source
Gleby świata Soils – worldwide data		3,4–10,5			Kabata-Pendias, Mukherije, 2007
Europa – BSS projekt Europe – BSS project	748	<5–22	9	t.	Reimann et al., 2003
Europa – BSS projekt Europe – BSS project	747	<0,4–20	4,9	HF	Reimann et al., 2003
Europa – FOREGS projekt Europe – FOREGS project	843	0,3–75,9	7,24	t.	Salminen, ed., 2005
Litwa Lithuania	696	0,9–11,3	5,2	t.	Kadūnas et al., 1999
Europa – GEMAS projekt Europe – GEMAS project	4132	<5–84	10	t.	Reimann et al., eds., 2014
Europa – GEMAS projekt Europe – GEMAS project	4132	0,03–63	2,7	a.r.	Reimann et al., eds., 2014
Polska – GEMAS projekt Poland – GEMAS project	258	0,1–5,3	1,0	a.r.	Obecna praca This study

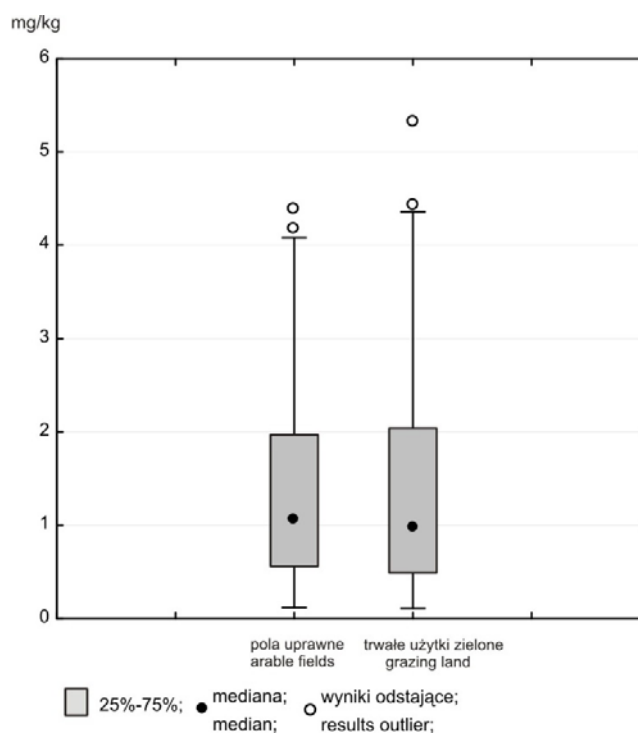


Fig. 19. Porównanie parametrów statystycznych zawartości toru w glebach pól uprawnych i trwałych użytków zielonych
Comparison of statistical parameters of thorium content in arable fields and grazing land soils

Tl Tal

Wybrane informacje

Rozmiar promienia jonowego zbliżony do potasu i rubidu umożliwia diadochowe podstawianie tych metali przez tal w strukturach skaleni i łuszczyków i jego rozproszenie w skorupie ziemskiej. Średnia zawartość talu w skałach skorupy ziemskiej wynosi 0,85–1,00 mg/kg (Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007). Jego zmienność waha się od 0,05 mg/kg w skałach ultrazasadowych do 3,5 mg/kg w granitach i riolitach (Reimann in., 1998). W środowiskach hydrotermalnych tal doznaje szczególnej koncentracji, a jego nośnikami są siarczki (markasyt, piryt, galena, sfaleryt) i siarkosole. Niektóre z tych minerałów mogą zawierać do 0,1% talu (Paulo i in., 2002). Podczas procesów wietrzenia rud siarczkowych część talu jest zatrzymywana przez siarczany metali kruszcowych i minerały ilaste, a część mobilna jest transportowana i rozpraszana w skałach osadowych zawierających od 0,01 mg/kg (skały węglanowe) do 2 mg/kg tego pierwiastka (skały ilaste, łupki). Zawartość talu w węglu, gdzie prawdopodobnie jest związany w domieszkach siarczków, wynosi 2–3 mg/kg.

Źródła antropogeniczne

Tal należy do pierwiastków bardzo toksycznych; wiele jego związków zostało zaliczonych do trucizn. Zatrucia organizmów zwierzęcych powoduje pochłanianie talu drogą pokarmową, oddechową i przez skórę, a charakterystycznym objawem zatrucia jest wypadanie owłosienia.

Do środowisk powierzchniowych Ziemi tal jest rozpraszany przede wszystkim w wyniku emisji pochodzących z hut metali, cementowni i elektrociepłowni (Kazantzis, 2000). Do 1958 r. związki talu były wykorzystywane w trutkach na szczury. Obecnie znajduje on zastosowanie jako składnik stopów metalicznych, szkielec optycznych, materiałów półprzewodnikowych, fotoogniw, preparatów do konserwacji drewna i katalizatorów.

Pierwiastek ten jest pozyskiwany jako produkt uboczny z pyłów powstających przy wytwarzaniu koncentratów miedzi, cynku i ołowiu oraz przy przeróbce pirytów (Dill, 2010).

Gleby

W glebach, podobnie jak w skałach, tal zawarty jest głównie w minerałach potasu (łuszczycach i minerałach ilastych). W różnych regionach świata gleby niezanieczyszczone zawierają 0,1–2,8 mg/kg talu (Takeda i in., 2004; Álvarez-Ayuso i in., 2013). W rejonach

położonych w zasięgu wieloletnich emisji z hut cynku i ołowiu tal rozpraszany w pyłach kumulują gleby bogate w materię organiczną.

Według danych projektu FOREGS całkowita zawartość talu w glebach Europy waha się od $<0,05$ do 24 mg/kg, a według danych projektu GEMAS jego zmienność w próbkach roztwarzanych wodą królewską waha się w zakresie $<0,0005$ – $2,5$ mg/kg (tab. 20). W badaniach regionalnych wykazano, że wzbogaceniem w tal ($0,56$ – $2,06$ mg/kg) charakteryzują się gleby rozwinięte na podłożu granitów (Vaněk i in., 2009), a do szczególnego skażenia gleb tym pierwiastkiem dochodzi w terenach eksploatacji i hutnictwa metali (Vaněk i in., 2009, 2013). W Polsce w rejonie wydobywania i przetwórstwa rud Zn-Pb gleby rozwinięte na hałdach po eksploatacji galmanów (w okolicy Bolesławia) są silnie zanieczyszczone i zawierają średnio 43 mg/kg talu (Wierzbicka i in., 2004). W pobliżu huty cynku notowano zawartości $0,28$ – $30,1$ mg/kg (Vaněk i in., 2013), a w rejonie między Sławkowem, Bolesławiem i Bukownem zawartości talu wahają się od $0,04$ do $6,9$ mg/kg (Lis i in., 2003; Jakubowska i in., 2007).

Według danych projektu GEMAS w 90% badanych gleb Polski zawartość talu nie przekracza $0,14$ mg/kg (tabl. 19), a przeciętnie wynosi $0,07$ mg/kg (tab. 20). Zawartość przeciętna (wyrażona wartością mediany) jest znacznie mniejsza niż przeciętna dla gleb Europy ($0,12$ mg/kg). Zakres zawartości w granicach percentyli 25–75 jest nieco większy w glebach trwałych użytków zielonych (fig. 20), co może wskazywać na wiązanie talu głównie przez materię organiczną.

Wyraźny obszar o anomalnych stężeniach talu ($>0,18$ mg/kg) to rejon eksploatacji śląsko-krakowskich złóż rud cynku i ołowiu. Maksimum anomalii ($0,20$ – $0,27$ mg/kg) występuje w glebach rozwiniętych na podłożu kruszczośnych węglanowych utworów triasu środkowego.

Wzbogacone w ten pierwiastek ($0,14$ – $1,18$ mg/kg) są też gleby znacznej części Karpat Zachodnich i ich przedgórze. W Sudetach, w kilku lokalizacjach (w dolinie Bobru na zachód od Jeleniej Góry, w dolinie Nysy Kłodzkiej koło Białej Łądeckiej oraz w rejonie Dzierżoniowa) stwierdzono w glebach $0,14$ – $0,22$ mg/kg talu. We wszystkich miejscach są to gleby rozwinięte na podłożu granitów i granodiorytów, które z pewnością są źródłem talu uwalnianego z budujących je minerałów.

Tabela 20
Table

Zawartość talu w glebach (mg/kg)
Thallium content in soils (mg/kg)

	n	Zakres Range	Mediana Median	Rozkład Extraction	Źródło Source
Gleby świata Soils – worldwide data			0,75	t.	Reimann et al., 2003
Europa – BSS projekt Europe – BSS project	747	<0,1–2,5	0,4	HF	Reimann et al., 2003
Europa – FOREGS projekt Europe – FOREGS project	840	0,05–24,0	0,66	t.	Salminen, ed., 2005
Europa – GEMAS projekt Europe – GEMAS project	4132	<0,0005–2,5	0,12	a.r.	Reimann et al., eds., 2014
Polska – GEMAS projekt Poland – GEMAS project	258	0,02–0,27	0,07	a.r.	Obecna praca This study

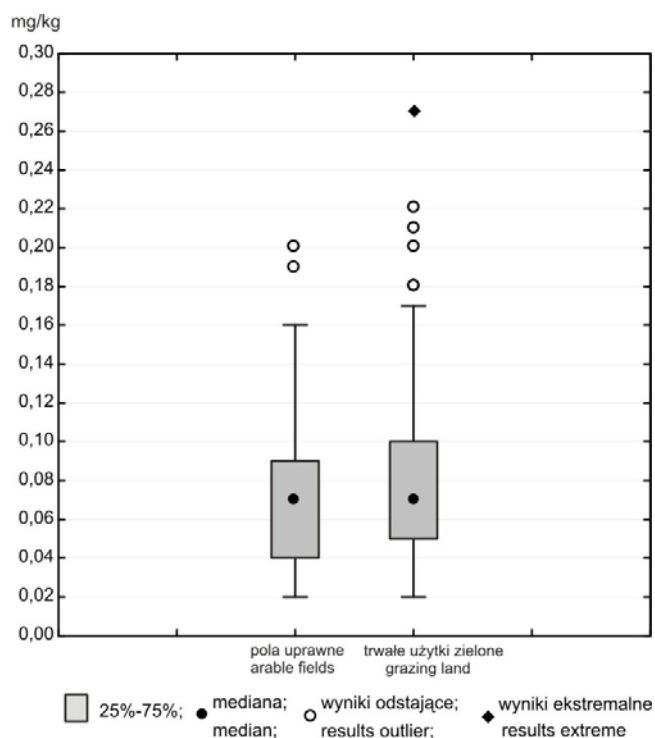


Fig. 20. Porównanie parametrów statystycznych zawartości talu w glebach pól uprawnych i trwałych użytków zielonych
Comparison of statistical parameters of thallium content in arable fields and grazing land soils

TOC Całkowity węgiel organiczny

Wybrane informacje

Węgiel jest pierwiastkiem niezbędnym dla wszystkich organizmów żywych. W formie węgla organicznego stanowi najważniejszy składnik gleb i biosfery. Jego zawartość jest pośrednim wskaźnikiem ilości substancji organicznej gleby, która decyduje o jej właściwościach fizykochemicznych, takich jak zdolności sorpcyjne i buforowe oraz procesy biologiczne. Wysoka zawartość materii organicznej wpływa na żyzność gleby oraz stabilizuje jej strukturę i zmniejsza podatność na degradację w wyniku erozji wodnej i wietrznej. Zachowanie zasobów próchnicy glebowej jest istotne nie tylko ze względu na utrzymanie produkcyjnych funkcji gleb, ale również z punktu widzenia roli gleb w sekwestracji (wiązaniu) węgla z atmosfery.

Źródła antropogeniczne

Węgiel (w formie CO₂) jest emitowany do atmosfery w wyniku spalania węgla w elektrowniach, ciepłowniach, cementowniach, hutach oraz w wyniku emisji spalin silników samochodowych. Emisje te wpływają niekorzystnie na zmiany klimatu Ziemi, lecz w żaden sposób nie poprawiają jakości gleb, w których zawartość próchnicy maleje z biegiem lat w wyniku intensywnych upraw i braku odpowiedniego nawożenia. Spośród czynników antropogenicznych na zawartość materii organicznej w glebie w największym stopniu wpływa sposób użytkowania ziemi (tzn. rolniczy, łąkowy, leśny), intensyfikacja rolnictwa, dobór roślin uprawnych oraz poziom nawożenia organicznego.

Gleby

Na zawartość TOC w glebie składa się udział związków próchnicznych, obornika, torfu. Ich głównym składnikiem jest węgiel, a jego ilościowe oznaczenie określa przede wszystkim zawartość próchnicy, która wiąże pierwiastki szkodliwe w nierozpuszczalnych związkach organiczno-mineralnych, przyczyniając się do ograniczenia ich biodostępności.

Duże różnice w ilości węgla organicznego gleb zależą od charakteru skał macierzystych, typów gleb i ich użytkowania. Więcej węgla organicznego zatrzymują gleby drobnoziarniste, gorzej napowietrzane, o większej wilgotności. W humusowych glebach leśnych zawartość węgla organicznego może dochodzić do 45% (Reimann i in., 1998). Powierzchniowa warstwa gleb bielcowych Polski zawiera 0,35–1,33% węgla organicznego, w glebach brunatnych jego

zawartość wynosi 0,87–1,45%, w rędzinach 1,16–3,50%, a w madach 0,64–2,44% (Dobrzański, Zawadzki, red., 1993).

Badania projektu GEMAS wykazały, że zasobność gleb Polski użytkowanych rolniczo w całkowity węgiel organiczny jest wyraźnie zróżnicowana w rejonach pól uprawnych i trwałych użytków zielonych (fig. 21, tab. 1). Zawartość TOC w glebach pól uprawnych jest zbliżona do wartości oznaczonej wcześniej dla terenu Polski (0,80–1,32%) podczas badań przeglądowych gleb Europy (Salminen, red., 2005). Na polach uprawnych bogate w węgiel organiczny (>2%) są jedynie niektóre gleby w dolinach Noteci (2,8–3,7%), Pisy (do 3,4%), Krzny (do 4,9%) i Baryczy (do 3,1%)(tabl. 20). Duże zawartości TOC są prawdopodobnie związane z gromadzeniem szczątków roślinnych w glebach utworzonych na namulach rzecznych. W glebach trwałych użytków zielonych zlokalizowanych w dolinach Noteci i Bugu, a także na Suwalszczyźnie zawartość TOC dochodzi do 25% (tabl. 21). Bardzo duże zróżnicowanie zakresów zawartości TOC w glebach pól uprawnych (0,4–4,9%) i trwałych użytków zielonych (0,5–25%) jest powodem przedstawienia jego rozkładów przestrzennych na oddzielnych mapach.

Tabela 21
Table

Zawartość TOC w glebach (%)
TOC content in soils (%)

	n	Zakres Range	Mediana Median	Użytkowanie Land use	Źródło Source
Europa – FOREGS projekt Europe – FOREGS project	819	0,07–46,6	1,73		Salminen, ed., 2005
Europa – GEMAS projekt Europe – GEMAS project	2095	0,4–46,0	1,8	Pola uprawne Arable fields	Reimann et al., eds., 2014
Europa – GEMAS projekt Europe – GEMAS project	2023	0,4–49,0	2,7	Trwałe użytki zielone Grazing land	Reimann et al., eds., 2014
Polska – GEMAS projekt Poland – GEMAS project	258	0,4–25,0	1,4	Pola uprawne i trwałe użytki zielone Arable fields and grazing land	Obecna praca This study

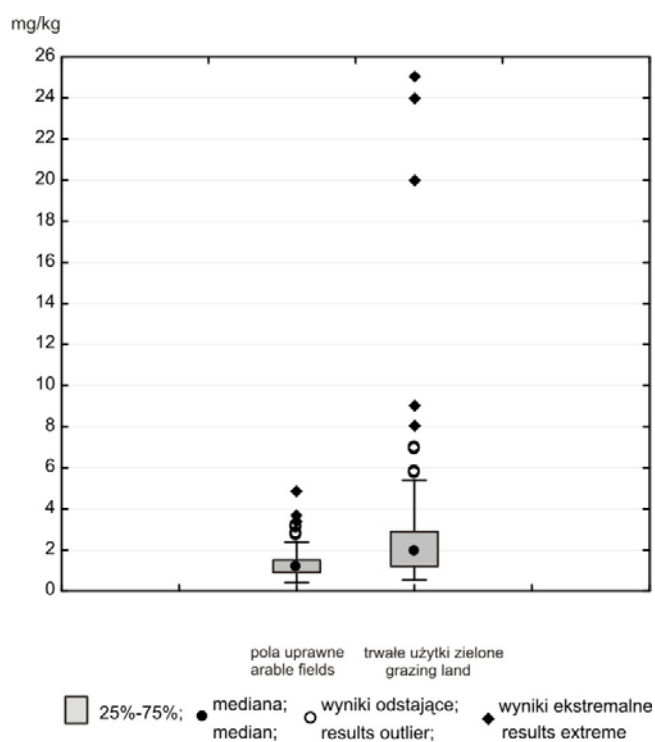


Fig. 21. Porównanie parametrów statystycznych zawartości TOC w glebach pól uprawnych i trwałych użytków zielonych
Comparison of statistical parameters of TOC content in arable fields and grazing land soils

U Uran

Wybrane informacje

W skałach skorupy ziemskiej uran jest rozproszony w minerałach akcesorycznych (monacyt, ksenotym i cyrkon), a na etapie pomagmowym mogą powstawać jego własne minerały, takie jak uraninit, branneryt i karnotyt. Kwaśne skały magmowe zawierają więcej uranu (2,5–6 mg/kg) niż skały zasadowe (0,1–0,5 mg/kg) (Reimann i in., red., 2014).

Do skał osadowych uran przechodzi w wyniku procesów wietrzenia w okruchach minerałów odpornych na degradację lub w postaci zawiesin i w formie jonów. Z własnych minerałów uran jest łatwo uwalniany i transportowany w postaci jonowej w warunkach utleniających (Polański, 1979). W środowiskach redukcyjnych U^{6+} przechodzi w U^{4+} , co prowadzi do jego koncentracji w utworach obfitujących w materię organiczną (do kilkuset mg/kg w łupkach bitumicznych i do kilku mg/kg w węglu) oraz w fosforytach. W innych skałach osadowych zawartość uranu waha się od 0,5 do 4 mg/kg (Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007). W pokładach węgla brunatnego i kamiennego ze złóż Polski najczęściej zawartość uranu waha się w przedziale 1,0–4,4 mg/kg (Bojakowska i in., 2008). Bogate rudy uranu zawierają od 1000 do 5000 mg/kg tego pierwiastka. W Polsce w latach 60. XX w. prowadzono eksploatację ze złóż sudeckich przy zawartości 200 mg/kg uranu w rudzie (Wydobycie...).

Źródła antropogeniczne

Źródłem antropogenicznym uranu jest eksploatacja jego rud i procesy ich wzbogacania. Izotop ^{235}U jest wykorzystywany jako materiał rozszczepialny w bombach jądrowych, w reaktorach elektrowni atomowych oraz w napędzie okrętów podwodnych. Uran jest stosowany również do produkcji broni jądrowej, w radioterapii, do wyrobu farb luminescencyjnych, w przemyśle ceramicznym i fotograficznym.

W środowisku naturalnym jego występowanie jest także efektem rozpraszania pyłów przemysłu metalurgicznego i paliw kopalnych oraz produkcji i stosowania nawozów fosforowych.

Gleby

Uran dostaje się do gleb w wyniku wietrzenia i erozji skał oraz opadu atmosferycznego z różnych źródeł. Tło geochemiczne uranu w glebach Europy nie przekracza 2 mg/kg, a stwierdzone zawartości wahają się od <0,04 do 94 mg/kg (tab. 22). Najmniej uranu (0,2–0,5 mg/kg) stwierdzono w piaszczystych glebach Niżu Europejskiego, a jego anomalne zawartości

występują w rejonach masywów krystalicznych kontynentu, gdzie nagromadzenia mają charakter złóż.

Porównanie parametrów statystycznych tego pierwiastka w glebach pól uprawnych i trwałych użytków zielonych Polski wskazuje na jego większe koncentracje w tych ostatnich (fig. 22). W większości gleb tło geochemiczne uranu jest mniejsze od 0,9 mg/kg (tabl. 22). W kilku lokalizacjach na Niziu Polskim (w dorzeczu Noteci, na wybrzeżu Bałtyku i na Pojezierzu Mazurskim) występują wzbogacenia (do 1,9 mg/kg uranu), których źródłem są przypuszczalnie minerały skał macierzystych gleb, a obfitość materii organicznej stwarza dogodne warunki jego sorpcji. Możliwość wiązania uranu przez związki organiczne jest też jednym z czynników utworzenia anomalii (11,2 mg/kg) o niewielkim zasięgu w glebach torfowych (w których zawartość TOC osiąga 25%), w dolinie niewielkiego strumienia Orlanka, dopływu Bugu. Anomalia występuje w obszarze obniżenia podlaskiego, gdzie w ordowickich łupkach dictyonemowych znane jest okruszcowanie uranem, molibdenem i wanadem (Miecznik i in., 2011). W latach 60. i 70. XX w. w ramach rozpoznania uranonośności łupków dictyonemowych obniżenia podlaskiego odwiercono tu ponad 60 głębokich otworów wiertniczych. Prawdopodobnym źródłem uranu w glebach są pozostałości urobku z otworów poszukiwawczych lub płuczki wiertniczej. W obszarze anomalii uranowej gleby są też wzbogacone w molibden, hafn, cyrkon i selen.

Na terenie Sudetów zawartość uranu w kilku lokalizacjach wynosi 1–2 mg/kg. Wzbogacenia zanotowano w glebach dolin Bobru i Nysy Kłodzkiej, rozwiniętych na podłożu skał krystalicznych z przejawami mineralizacji uranowej, a także w rejonie między Lubinem a Legnicą, gdzie prawdopodobnym jego źródłem jest zanieczyszczenie spowodowane działalnością przemysłu miedziowego. W wydobywanych łupkach miedzionośnych uran występuje w postaci domieszki (do 60 mg/kg).

Tabela 22
Table

Zawartość uranu w glebach (mg/kg)
Uranium content in soils (mg/kg)

	n	Zakres Range	Mediana Median	Rozkład Extraction	Źródło Source
Gleby świata Soils – worldwide data			2,7	t.	Reimann et al., 2003
Europa – BSS projekt Europe – BSS project	747	<0,1–56	1,4	HF	Reimann et al., 2003
Europa – FOREGS projekt Europe – FOREGS project	843	0,21–53,2	2	t.	Salminen, ed., 2005
Litwa Lithuania	696	8–153,4	38	t.	Kadūnas et al., 1999
Europa – GEMAS projekt Europe – GEMAS project	4132	<3–94	<3	t.	Reimann et al., eds., 2014
Europa – GEMAS projekt Europe – GEMAS project	4132	<0,04–73	0,70	a.r.	Reimann et al., eds., 2014
Polska – GEMAS projekt Poland – GEMAS project	258	0,1–11,2	0,5	a.r.	Obecna praca This study

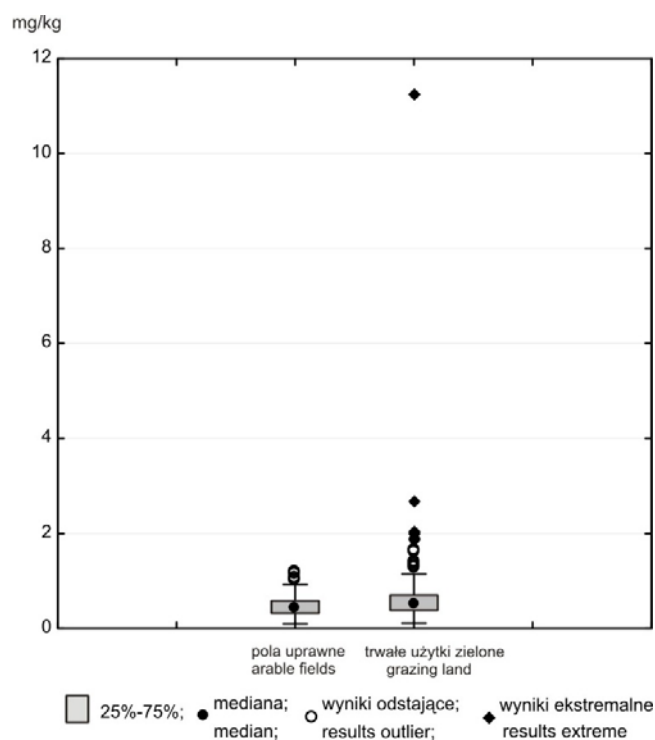


Fig. 22. Porównanie parametrów statystycznych zawartości uranu w glebach pól uprawnych i trwałych użytków zielonych
Comparison of statistical parameters of uranium content in arable fields and grazing land soils

W Wolfram

Wybrane informacje

W skałach skorupy ziemskiej zawartość wolframu wynosi od 0,3 do 2,4 mg/kg, przeciętnie 1 mg/kg (Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007; Dill, 2010). Wolfram najczęściej jest związany z innymi metalami (cyną, żelazem, wapniem, molibdenem), tworząc z nimi tlenki gromadzące się głównie w pegmatytowo-pneumatolitycznych produktach magm granitowych. Jego podstawowymi minerałami są: wolframit $(\text{Fe, Mn})\text{WO}_4$ i szelit CaWO_4 , mniejsze znaczenie mają ferberyt FeWO_4 i hibneryt MnWO_4 . Minerały te odznaczają się dużą odpornością na wietrzenie i gromadzą się w złożach okruchowych, które powstają w niewielkiej odległości od złóż pierwotnych z uwagi na dużą kruchość. Mobilne formy wolframu mogą być sorbowane przez tlenki manganu, minerały ilaste i materię organiczną.

Źródła antropogeniczne

Węgiel wolframu jest używany jako substytut diamentu przemysłowego do utwardzania stopów widiowych w pracach górniczych, wiertniczych i przemysłu ropy naftowej. Wolfram jest składnikiem stali specjalnych i katalizatorem w przemyśle petrochemicznym.

Gleby

Wahania zawartości wolframu w glebach z różnych regionów świata mieszczą się w zakresie 0,4–85,5 mg/kg (tab. 23). W glebach niezanieczyszczonych zawartość wolframu wynosi od 0,4 do 5 mg/kg, a w obszarach eksploatacji i przetwórstwa jego rud może dochodzić do kilkuset mg/kg (Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007).

W badaniach projektu FOREGS, gdzie analizy zawartości wolframu prowadzono metodą XRF (z granicą oznaczalności 5 mg/kg), jego zbyt niska wykrywalność nie pozwoliła na określenie tła geochemicznego gleb Europy. Możliwe było jedynie wskazanie kilku lokalizacji o anomalnej zawartości wolframu (do 14 mg/kg). Na terenie Polski we wszystkich badanych glebach analizowanych w ramach projektu FOREGS zawartość tego pierwiastka nie przekraczała 5 mg/kg.

Badania projektu GEMAS z wykorzystaniem analizy metodą ICP-MS pozwoliły na stwierdzenie jego zawartości $<0,1$ mg/kg w większości gleb Polski (tabl. 23) oraz większych możliwości kumulacji w glebach trwałych użytków zielonych w porównaniu z glebami pól uprawnych (fig. 23). Zawartości $>0,2$ mg/kg występują na północy kraju w glebach torfowych dolin Pisy oraz Noteci i Obry. W tych lokalizacjach źródła wolframu można dopatrywać się w

materiale osadów polodowcowych. Minerale wolframu (a przede wszystkim szelit) występują w żyłach kruszcowych granitoidów z terenu środkowej i południowej Szwecji (Drake, 1983; Toverud, 1984). Mogły zostać przetransportowane przez lodowiec i rozproszone w czwartorzędowych glinach. Zawartości wolframu $>0,2$ mg/kg w dolinie Białej Łądeckiej (dopływu Nysy Kłodzkiej) zanotowano w glebach utworzonych na łupkach krystalicznych i gnejsach proterozoiku i kambru (Marks i in., 2006), które mogą zawierać wolframit i szelit, podobnie jak żyły kwarcowe w granitach z innych partii Sudetów (Lis, Sylwestrzak, 1986).

W dolinie Proсны gleby wzbogacone w wolfram powstały na podłożu plejstoceńskich glin zwałowych oraz piasków i mułków kemów, zatem jego źródło jest raczej antropogeniczne, podobnie jak lokalne zwiększenia zawartości wolframu ($>0,2$ mg/kg) w glebach w rejonie Katowic, gdzie prawdopodobnie wiążą się ze zrzutami ścieków przemysłu metalurgicznego.

Tabela 23
Table

Zawartość wolframu w glebach (mg/kg)
Tungsten content in soils (mg/kg)

	n	Zakres Range	Mediana Median	Rozkład Extraction	Źródło Source
Gleby świata Soils – worldwide data		0,4–85,5			Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007
Europa – FOREGS projekt Europe – FOREGS project	845	<5–14	<5	t.	Salminen, ed., 2005
Słowacja Slovakia	5189	<1–45	<1	t.	Čurlík, Šefčík, 1999
Europa – GEMAS projekt Europe – GEMAS project	4132	<5–37	<5	t.	Reimann et al., eds., 2014
Europa – GEMAS projekt Europe – GEMAS project	4132	<0,01–19	0,07	a.r.	Reimann et al., eds., 2014
Polska – GEMAS projekt Poland – GEMAS project	258	<0,1–0,6	<0,1	a.r.	Obecna praca This study

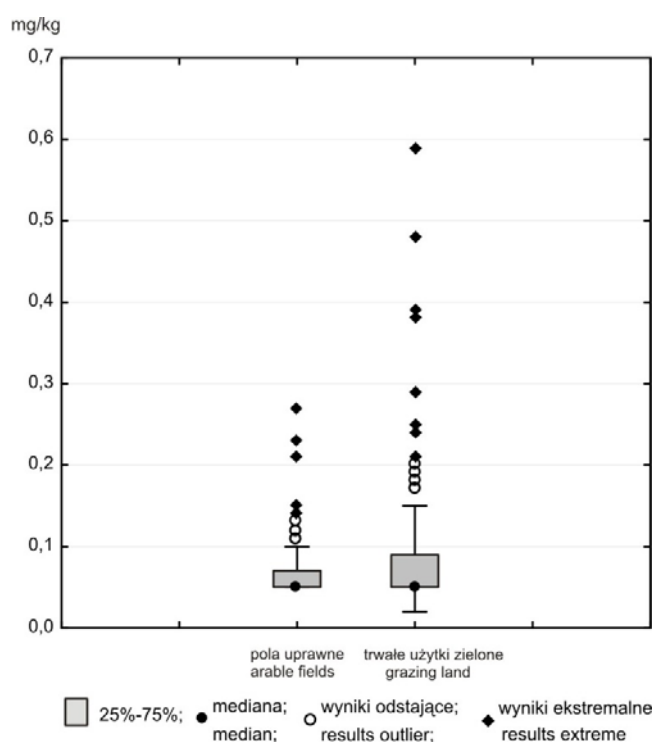


Fig. 23. Porównanie parametrów statystycznych zawartości wolframu w glebach pól uprawnych i trwałych użytków zielonych
Comparison of statistical parameters of tungsten content in arable fields and grazing land soils

Y Itr

Wybrane informacje

Itr jest pierwiastkiem litofilnym o właściwościach chemicznych zbliżonych do pierwiastków ziem rzadkich grupy itrowej. Skupia się w kwaśnych skałach magmowych, gdzie jego zawartość jest większa (40 mg/kg) w stosunku do skał ultrazasadowych (2 mg/kg) (Sadeghi i in., 2013). Tworzy własne minerały (ksenotym, iterbit, fergusonit) oraz wchodzi w struktury biotyty, skaleni, piroksenów, granatów i apatyty (De Vos, Tarvainen, red., 2006). Zawartość itru w skałach osadowych jest uwarunkowana obecnością minerałów ciężkich, takich jak ksenotym, cyrkon i granaty. Najwięcej itru zawierają łupki i szarogłazy (ok. 40 mg/kg), mniej piaskowce (ok. 15 mg/kg), a najmniej skały węglanowe (ok. 4 mg/kg). Do osadów wzbogaconych w itr należą lessy (ok. 25 mg/kg).

Źródła antropogeniczne

Itr dostaje się do środowiska z wielu źródeł przemysłowych. Jest używany jako dodatek stopowy w metalurgii i jako pochłaniacz neutronów w reaktorach jądrowych. Razem z lantanowcami znajduje zastosowanie w elektronice do produkcji lamp kineskopowych, laserów, urządzeń mikrofalowych i w nowoczesnej technice samochodowej (Całus-Moszek, Białicka, 2012).

Gleby

Według danych różnych autorów zawartość itru w glebach najczęściej mieści się w granicach 3–60 mg/kg, choć maksymalnie może osiągać kilkaset mg/kg (tab. 24). Jony itru uwalniane podczas procesów wietrzenia są przede wszystkim sorbowane przez kaolinit i illit, stanowiące składniki gleb (Minařík i in., 1998), a także przez związki organiczne.

Według danych projektu FOREGS w powierzchniowej warstwie gleb Europy mediana zawartości itru wynosi 21 mg/kg, najmniejsze jego ilości stwierdzono w glebach wytworzonych z osadów polodowcowych (<17 mg), a największe – w glebach rozwiniętych na krystalicznych skałach alkalicznych (>30 mg/kg).

W przeglądowych badaniach zawartości itru w glebach Polski przeprowadzonych na początku lat 90. XX w. stwierdzono jego zawartości >4 mg/kg w Sudetach oraz Karpatach i na ich przedgórzach, na Wyżynie Lubelskiej, na Żuławach i w obszarze występowania polodowcowych utworów zastoiskowych na północy kraju. Gleby Niziny Polskiej zawierały najczęściej 2–4 mg/kg itru (Lis, Pasieczna, 1995). W badaniach gleb pól uprawnych z terenu

całego kraju określono jego powiązanie z żelazem i glinem oraz zawartości $<2-19$ mg/kg wskazujące na pochodzenie geogeniczne (Dudka, 1992).

Rozkład przestrzenny zawartości itru na podstawie danych projektu GEMAS potwierdza zmienności regionalne. W większości analizowanych gleb zawartość itru nie przekracza 7,20 mg/kg (tabl. 24). Zwiększenia zawartości zaznaczają się w kilku lokalizacjach na południu kraju: w glebach dolin Wisły, Dunajca i Wisłoki oraz na Śląsku Cieszyńskim, a na północy Polski – na Żuławach i w glebach rozwiniętych na utworach zastoiskowych w rejonie Sępola. W tych wszystkich lokalizacjach zaznacza się prawidłowość wzbogacenia w itr gleb trwałych użytków zielonych w porównaniu z glebami pól uprawnych (fig. 24).

Tabela 24
Table

Zawartość itru w glebach (mg/kg)
Yttrium content in soils (mg/kg)

	n	Zakres Range	Mediana Median	Rozkład Extraction	Źródło Source
Gleby świata Soils – worldwide data		7–760			Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007
Europa – FOREGS projekt Europe – FOREGS project	845	<3–267	21	t.	De Vos, Tarvainen, eds., 2006
Europa – BSS projekt Europe – BSS project	748	<3–47	14	t.	Reimann et al., 2003
Słowacja Slovakia	5189	3–128	26	t.	Čurlik, Šeřčik, 1999
Europa – GEMAS projekt Europe – GEMAS project	4132	3–118	26	t.	Reimann et al., eds., 2014
Europa – GEMAS projekt Europe – GEMAS project	4132	0,23–77	6,6	a.r.	Reimann et al., eds., 2014
Polska – GEMAS projekt Poland – GEMAS project	258	0,01–10,95	3,05	a.r.	Obecna praca This study

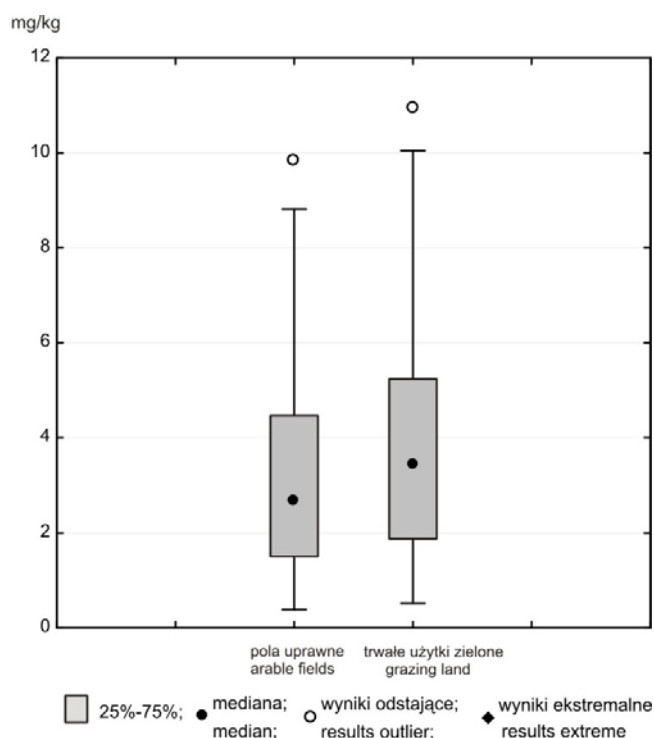


Fig. 24. Porównanie parametrów statystycznych zawartości itru w glebach pól uprawnych i trwałych użytków zielonych
Comparison of statistical parameters of yttrium content in arable fields and grazing land soils

Zr Cyrkon

Wybrane informacje

Cyrkon łatwo tworzy własne minerały występujące jako składniki akcesoryczne w skałach magmowych, a najpopularniejszy z nich to cyrkon $ZrSiO_4$. Część tego pierwiastka może zastępować tytan w rutyli i ilmenicie, a także inne pierwiastki w sieciach krystalicznych piroksenów, amfiboli i łuszczków. Cyrkon rozprasza się też w minerałach niobu i lantanowców.

Jego zawartość w granitach wynosi ok. 200 mg/kg, w skałach ultrazasadowych ok. 30 mg/kg, a w wapieniach i węglu – 20 mg/kg. Twardość i odporność na wietrzenie chemiczne prowadzą do nagromadzenia minerałów cyrkonowych w skałach piaszczystych w formie złóż o znaczeniu przemysłowym. Cyrkon odznacza się bardzo małą mobilnością, choć pewna jego część ulega uruchomieniu podczas procesów wietrzenia i wytrąca się wspólnie z wodorotlenkami żelaza i glinu, co prowadzi do jego koncentracji w boksytach (do kilkuset mg/kg). Wśród skał osadowych do szczególnie wzbogaconych w cyrkon należą też lessy (400 mg/kg) (Reimann i in., red., 2014).

Źródła antropogeniczne

Główne zastosowanie cyrkon znajduje w budowie reaktorów nuklearnych oraz w produkcji materiałów żaroodpornych, ściernych, w przemyśle chemicznym i jubilerskim. Związki cyrkonu stosowane są w przemyśle opakowań i wyrobów papierowych (są wytrzymałe, odporne na wodę i nietoksyczne).

Gleby

Nagromadzenie cyrkonu w glebach zależne jest przede wszystkim od jego zawartości w skałach macierzystych. Wyraźny jest też związek między zawartością cyrkonu i ich składem granulometrycznym. Najmniej tego pierwiastka zawierają gleby piaszczyste, a najwięcej ciężkie gleby gliniaste (Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007).

Analizy projektu FOREGS wykazały, że całkowita zawartość cyrkonu w glebach Europy zawiera się w bardzo szerokich granicach, wahając się od 5 do 1060 mg/kg (tab. 25). Podobna jest zmienność zawartości w glebach Litwy. W badaniach gleb kontynentu w ramach obydwu projektów zwraca uwagę różnica wartości median zawartości całkowitej cyrkonu (252 mg/kg) i jego części oznaczonej po rozтворzeniu w wodzie królewskiej (1,7 mg/kg), wiążąca się z odpornością minerałów cyrkonu na działanie kwasów.

Zawartość cyrkonu w glebach Polski zawiera się w granicach $<0,1-8,6$ mg/kg, ale na przeważającym obszarze kraju nie przekracza 2,8 mg/kg (tabl. 25). Zakres zawartości cyrkonu i wartość mediany jest większa w glebach trwałych użytków zielonych (fig. 25, tab. 1). Wyraźne anomalie (>9 mg/kg) występują tylko w glebach rozwiniętych na utworach zastoiskowych w rejonie Sępola na północy Polski, w dolinie strumienia Orlanka (dopływu Bugu) oraz w glebach doliny Bugu na Lubelszczyźnie. W wymienionych rejonach źródła cyrkonu można upatrywać w składnikach skał macierzystych gleb.

Tabela 25
Table

Zawartość cyrkonu w glebach (mg/kg)
Zirconium content in soils (mg/kg)

	n	Zakres Range	Mediana Median	Rozkład Extraction	Źródło Source
Gleby świata Soils – worldwide data		30–250			Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007
Europa – BSS projekt Europe – BSS project	747	1,1–255	66	HF	Reimann et al., 2003
Europa – FOREGS projekt Europe – FOREGS project	845	5–1060	231	t.	Salminen, ed., 2005
Litwa Lithuania	696	5–1020	258	t.	Kadūnas et al., 1999
Europa – GEMAS projekt Europe – GEMAS project	4132	4–963	252	t.	Reimann et al., eds., 2014
Europa – GEMAS projekt Europe – GEMAS project	4132	<0,1–376	1,7	a.r.	Reimann et al., eds., 2014
Polska – GEMAS projekt Poland – GEMAS project	258	<0,1–8,6	0,6	a.r.	Obecna praca This study

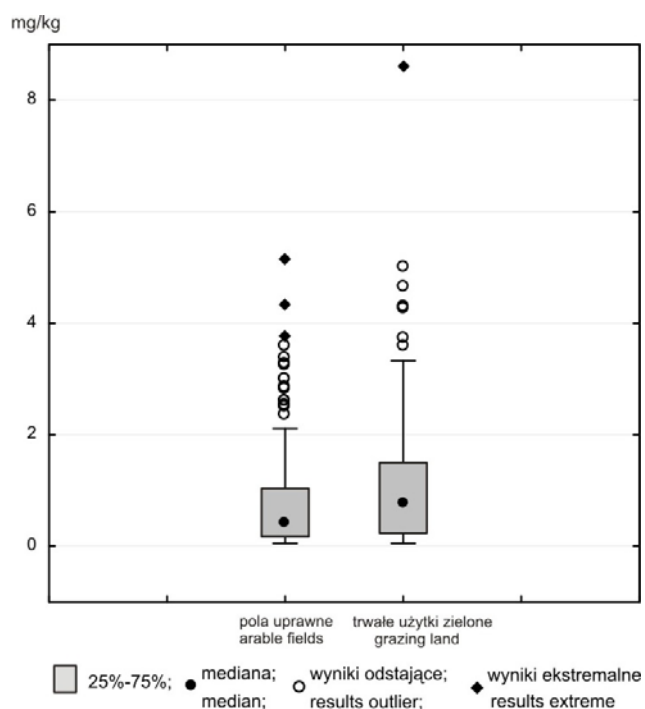


Fig. 25. Porównanie parametrów statystycznych zawartości cyrkonu w glebach pól uprawnych i trwałych użytków zielonych
Comparison of statistical parameters of zirconium content in arable fields and grazing land soils

PODSUMOWANIE

Wyniki badań geochemicznych pierwiastków rzadko oznaczanych w glebach Polski, przedstawione na mapach w skali przeglądowej (z gęstością 1 próbka/2500 km²), pozwoliły na ocenę ich zawartości oraz porównanie z tłem geochemicznym gleb Europy. Często było również możliwe zakwalifikowanie odkrytych anomalii z punktu widzenia ich genezy (anomalie naturalne lub antropogeniczne) oraz wskazanie ewentualnych źródeł ich pochodzenia.

Zawartość badanych pierwiastków w glebach pól uprawnych i trwałych użytków zielonych okazała się zależna przede wszystkim od ich ilości odziedziczonych po skałach macierzystych, odsłaniających się na powierzchni lub leżących na niewielkiej głębokości. Na podkreślenie zasługuje fakt, że na skład chemiczny gleb użytków rolnych kraju nie wpływa w istotny sposób ani skoncentrowanie aktywności urbanizacyjno-przemysłowej i transportu, ani wieloletnie stosowanie nawożenia i środków ochrony roślin.

W poszczególnych lokalizacjach zawartości pierwiastków były na ogół większe w glebach trwałych użytków zielonych w porównaniu z glebami pól uprawnych, co wiąże się z większą zasobnością tych pierwszych w materię organiczną posiadającą zdolność sorbowania wielu form pierwiastków. Zawartości całkowitego węgla organicznego są znacznie większe w glebach trwałych użytków zielonych (przede wszystkim łąk) w porównaniu z polami uprawnymi.

Przestrzenne rozkłady większości analizowanych pierwiastków wskazują na ich wyraźnie odmienne zawartości w geochemicznej prowincji północnej (Niziu Polskiego) i prowincji południowej (Karpatach i Sudetach). Gleby prowincji północnej, wytworzone z czwartorzędowych piaszczystych utworów wodnolodowcowych i rzecznych, zawierają znacznie mniejsze ilości pierwiastków w porównaniu z glebami Karpat (rozwinętych na utworach fliszowych) oraz Sudetów (rozwinętych na skałach magmowych i metamorficznych, często z licznymi przejawami mineralizacji). W glebach Sudetów występują anomalie berylu, bizmutu, ceru, cezu, cyny galu, indu, lantanu, niobu, rubidu, skandu i uranu, zaś w Karpatach stwierdzono lokalne wzbogacenia w antymon, bizmut, cez, gal, ind, molibden, rubid i tellur.

W rejonach występowania pokryw lessowych (Lubelszczyzna, Małopolska) zaznaczają się wzbogacenia gleb w cyrkon i hafn, które przypuszczalnie są związane z obecnością zarówno minerału cyrkonu, jak i domieszek składników wulkanicznych w lessach.

W obszarze śląsko-krakowskim gleby są zanieczyszczone talem, który jest składnikiem siarczkowych rud cynkowo-ołowiowych i rozprasza się podczas ich eksploatacji i procesów przetwórczych.

Lokalne anomalie w glebach Nizy Polskiego mają charakter antropogeniczny o pochodzeniu trudnym do jednoznacznego określenia. W niektórych glebach rozwiniętych na osadach aluwialnych zwraca uwagę kumulacja boru, selenu, cyny, uranu i wolframu. Źródła anomalnych koncentracji można upatrywać w wodach i osadach niosących zanieczyszczenia pochodzenia antropogenicznego i litologicznego zebrane z całych dorzeczy i nawarstwiający się w czasie powodzi. Dogodne środowisko tych utworów o wysokiej pojemności sorpcyjnej (namuły organiczne oraz ropy i torfy zawierające fosforany) decyduje o koncentracji w nich metali ciężkich i innych pierwiastków.

LITERATURA

- AINSWORTH N., COOKE J.A., JOHNSON M.S., 1990 – Distribution of antimony in contaminated grassland: 1 – Vegetation and soils. *Environ. Pollut.*, **65**: 65–77.
- ÁLVAREZ-AYUSO E., OTONES V., MURCIEGO A., GARCÍA-SÁNCHEZ A., SANTA REGINA I., 2013 – Zinc, cadmium and thallium distribution in soils and plants of an area impacted by sphalerite-bearing mine wastes. *Geoderma*, **207–208**: 25–34.
- APPLETON J.D., ZHANG QILING., GREEN K.A., ZHANG GUANDI, GE XIAOLI, LIU XINGPING, LI JIA XI, 2006 – Selenium in soil, grain, human hair and drinking water in relation to esophageal cancer in the Cixian area, Hebei Province, People's Republic of China. *Appl. Geochem.*, **21**: 684–700.
- ASAMI T., YOSHINO A., KUBOTA M., GOTOH S., 1990 – Background level of indium and gallium in soil with special reference to the pollution of the soils from zinc and lead smelters. *J. Plant Nutrition and Soil Sci.*, **153**, 4: 257–259.
- BOHDZIEWICZ L., PAZDRO Z., WRÓBEL B.; zaktualizował MOJSKI J.E., 1980 – Mapa geologiczna Polski 1:200 000, ark. Puck. Państw. Inst. Geol. Warszawa.
- BOLEWSKI A., 1982 – Mineralogia szczegółowa. Wyd. Geol. Warszawa.
- BOJAKOWSKA I., BORUCKI J., 1994 – Molybdenum in stream sediment on the area of occurrence of the Dukla Folds and their margin. *Geol. Quart.*, **38**, 1: 155–168.
- BOJAKOWSKA I., BRAŃSKI P., IWASIŃSKA-BUDZYK I., RETKA J., 2010 – Zróżnicowanie zawartości pierwiastków śladowych w ilach poznańskich. *Górnictwo i Geologia*, **5**, 4: 31–40.
- BOJAKOWSKA I., LECH D., WOŁKOWICZ S., 2008 – Uran i tor w węglach kamiennych i brunatnych ze złóż polskich. *Gosp. Surow. Miner.*, **24**, 2/2: 53–65.
- BOROWSKA K., KOPER J., TYKWIŃSKA T., 2007 – Zawartość selenu w wybranych typach gleb mineralnych regionu Kujaw i Pomorza na tle aktywności oksydoreduktaz. *Ochr. Środ. Zas. Nat.*, **31**: 18–22.
- BUGGLE B., GLASER B., ZÖELLER L., HAMBACH U., MARKOVIČ S., GLASER I., GERASIMIENKO N., 2008 – Geochemical characterisation and origin of Southeastern and Eastern European loesses (Serbia, Romania, Ukraine). *Quatern. Sci. Rev.*, **27**: 1058–1075.
- CAŁUS-MOSZKO J., BIAŁECKA B., 2012 – Potencjał i zasoby metali ziem rzadkich w świecie oraz w Polsce. *Pr. GIG, Górnictwo i Środowisko*, **4**: 63–74.
- CERIUM, 2013. <http://www.lenntech.com/periodic/elements/ce.htm#ixzz2iivrDznb>
- CHOJNICKI J., 2000 – Rare earth elements in alluvial soils of central Vistula valley and Żuławy. *Soil. Sci. Ann. Poland*, **51**: 57–65.
- COOK N.J., CIOBANU C.L., SPRY P.G., VOUDOURIS P. & the participants of IGCP-486, 2005 – Understanding gold-(silver) – telluride-(selenide) mineral deposits. *Episodes*, **32**: 249–263.
- CUSTOMS Service of the Republic of Poland. System Isztar – Tariff Information, 2012. <http://isztar.mf.gov.pl>
- CWOJDZIŃSKI S., 2012 – Charakterystyka budowy geologicznej Dolnego Śląska. <http://wroclaw.pgi.gov.pl/>
- ČURLIK J., ŠEFCÍK P., 1999 – Geochemical atlas of the Slovak Republic. Soils. Ministry of the Environment of the Slovak Republic.
- DE VOS W., TARVAINEN T. (red.), 2006 – Geochemical atlas of Europe. Part 2. Geological Survey of Finland, Espoo.
- DIETL C., WABER M., PEICHL L., VIERLE O., 1996 – Monitoring of airborne metals in grass and depositions. *Chemosphere*, **33**, 11: 2101–2111.
- DILL H.G., 2010 – The „chessboard” classification scheme of mineral deposits: Mineralogy and geology from aluminum to zirconium. *Earth-Science Rev.*, **100**, 1/4: 1–420.
- DOBRZAŃSKI B., ZAWADZKI S. (red.), 1993 – Gleboznawstwo. Państw. Wyd. Roln. i Leśne. Poznań.

- DRAKE K.M., 1983 – Geochemistry of tin, tungsten and molybdenum in Swedish proterozoic granitoids: Their potential use in regional mineral exploration. *J. Geoch. Explor.* **19**, 1/3: 445.
- DUDKA S., 1992 – The concentrations of some scandium subgroup trace metals in soils of Poland. *Geoderma*, **52**, 3/4: 279–289.
- DZIEKOŃSKI T., 1972 – Wydobywanie i metalurgia kruszców na Dolnym Śląsku. Wyd. PAN, Warszawa.
- ENZMANN R.D., 1972 – Molybdenum: element and geochemistry. *W: The encyclopedia of geochemistry and environmental sciences.* Van Nostrand Reinhold Co, New York.
- ENVIRONMENT and Health International, 2006. <http://www.ifeh.org/magazine/>
- ERIKSSON J., 2001 – Concentrations of 61 trace elements in sewage sludge, farmyard manure, mineral fertilizers, precipitation and oil and crops. Swedish EPA Rep. 5159, Stockholm.
- EVALUATION of quality control results of aqua regia extraction analysis, 2009 – EuroGeoSurveys Geochemical mapping of agricultural and grazing land soil of Europe (GEMAS) – NGU Report 2009.049. Geological Survey of Norway, Trondheim. http://www.statistik.tuwien.ac.at/public/filz/papers/2009_049.pdf
- FEDORCZUK W.P., MINCER E.F., 1990 – Geologiczeskij spravocznik po rtuti, sur'mie, wismutu. Niedra, Moskwa.
- FIELD MANUAL, 2008 – EuroGeoSurveys Geochemical mapping of agricultural and grazing land soil of Europe (GEMAS) – NGU Report 2008.038. Geological Survey of Norway, Trondheim. http://www.ngu.no/upload/Publikasjoner/Rapporter/2008/2008_038.pdf
- GUCWA I., WIESER T., 1980 – Geochemia i mineralogia skał osadowych fliszu karpackiego zasobnych w materię organiczną. *Pr. Miner. Kom. Nauk. Miner. PAN, Kraków*, **69**: 1–43.
- HAMMEL W., DEBUS R., STEUBING L., 2000 – Mobility of antimony in soil and its availability to plants. *Chemosphere*, **41**: 1791–1798.
- HILLER E., LALINSKÁ B., CHOVAN M., JURKOVIČ L., KLIMKO T., JANKULÁR M., HOVORIČ R., ŠOTTNÍK P., FLAKOVÁ R., ŽENIŠOVÁ Z., 2012 – Arsenic and antimony contamination of waters, stream sediments and soils in the Western Carpathians, Slovakia. *Appl. Geochem.*, **37**: 598–614.
- JAKUBOWSKA M., PASIECZNA A., ZEMBRZUSKI W., ŚWIT Z., LUKASZEWSKI Z., 2007–Thallium in fractions of soil formed on floodplain terraces. *Chemosphere*, **66**: 611–618.
- JASKÓLSKI S., 1960 – Rudy cyny i kobaltu. *Biul. Inst. Geol.*, **178**: 323–334.
- KABATA-PENDIAS A., MUKHERJEE A., 2007 – Trace elements from soil to human. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H., 1999 – Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wyd. PWN, Warszawa.
- KABATA-PENDIAS A., SZTEKE B., 2012 – Pierwiastki śladowe w geo- i biosferze. Wyd. IUNG, Puławy.
- KADŪNAS V., BUDAVIČIUS R., GREGORAUSKIENE V., KATINAS V., KLIAUGIENE E., RADZEVIČIUS A., TARAŠKEVIČIUS R., 1999 – Geochemical atlas of Lithuania. Geological Survey of Lithuania. Geol. Inst. Vilnius.
- KARAYIGIT A.I., SPEARS D.A., BOOTH C.A., 2000 – Antimony and arsenic anomalies in the coal seams from the Gokler coalfield, Gediz, Turkey. *Intern. J. Coal Geol.*, **44**: 1–17.
- KAZANTZIS G., 2000 – Thallium in the environment and health effects. *Environ. Geochem. Health*, **22**: 275–280.
- KŁOS A., 2009 – Zastosowanie współczynnika wzbogacenia (EF) do interpretacji wyników badań biomonitoringowych. *Chemia, Dydaktyka, Ekologia, Metrologia*, **14**, 1/2: 49–55.
- KOLJONEN T. (red.), 1992 – The geochemical atlas of Finland. Part. 2: Till. Geol. Survey of Finland. Espoo.
- KONDRACKI J., 2000 – Geografia fizyczna Polski. Wyd. PWN, Warszawa.
- KWECKO P., 2012 – Lantan i cer w glebach Polski. *Prz. Geol.*, **60**, 9: 490–495.

- LEONARD N.M., WIELAND L.C., MOHAN R.S., 2002 – Applications of bismuth (III) compounds in organic synthesis. *Tetrahedron*, **58**, 42: 8373–8397.
- LIS J., PASIECZNA A., 1995 – Atlas geochemiczny Polski. Państw. Inst. Geol. Warszawa.
- LIS J., PASIECZNA A., KARBOWSKA B., ZEMBRZUSKI W., LUKASZEWSKI Z., 2003 – Thallium in soils and stream sediments of a Zn–Pb mining and smelting area. *Environ. Sci. Technol.*, **37**: 4569–4572.
- LIS J., SYLWESTRZAK H., 1986 – Minerale Dolnego Śląska. Wyd. Geol. Warszawa.
- LLORENS J.F., FERNANDEZ J.L., QUEROL X., 2000 – The fate of trace elements in a large coal-fired Power plant. *Environ. Geol.*, **40**: 409–416.
- LOSKA K., WIECHUŁA D., KORUS I., 2004 – Antimony concentration in farming soil of southern Poland. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **72**: 858–865.
- LUETH V.W., 1999 – Bismuth: Element and geochemistry. *W: Encyclopedia of Geochemistry* (C.P. Marshall, R.W. Fairbridge red.): 43–44. Kluwer Academic Publ. Dordrecht, Germany.
- MADZIARZ M., SZTUK H., 2006 – Eksploatacja rud cyny w Górach Izerskich: historia czy perspektywa dla regionu. *Pr. Nauk. Inst. Górn. PWroc.*, **117**, 32.
- MAŁECKA K., 2007 – Geochemiczna zmienność pierwiastków ziem rzadkich i metali ciężkich w osadach profundalu i litoralu wybranych jezior Polski. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **450**: 63–73.
- MARKS L., BER A., GOGOŁEK W., PIOTROWSKA K., 2006 – Mapa geologiczna Polski 1:500 000. Państw. Inst. Geol. Warszawa.
- MAYER W., MOCHNACKA K., JANCZYŚYJN J., 1997 – REE and trace elements in the schists of Stara Kamienica Belt, Gierczyn area, SW Poland. *Miner. Pol.*, **28**, 1: 69–86.
- MIECZNIK J.B., STRZELECKI R., WOŁKOWICZ S., 2011 – Uran w Polsce – historia poszukiwań i perspektywy odkrycia złóż. *Prz. Geol.*, **59**, 10: 668–697.
- MIGASZEWSKI Z., GAŁUSZKA A., 2003 – Zarys geochemii środowiska. Wyd. Akad. Świętokrzyskiej w Kielcach.
- MINAŘÍK L., ŽIGOVÁ A., BENDL J., SKŘIVAN P., ŠTĀSTNÝ M., 1998 – The behaviour of rare-earth elements and Y during the rock weathering and soil formation in the Říčany granite massif, Central Bohemia. *Sci. Tot. Environ.*, **215**: 101–111.
- NIEDZIELSKI P., SIEPAK M., SIEPAK J., 2000 – Występowanie i zawartości arsenu, antymonu i selenu w wodach i innych elementach środowiska naturalnego. *Roczn. Ochr. Środ.*, **2**: 317–340.
- PARAFINIUK J., DOMAŃSKA J., 2002 – Bismuth minerals from Rędziny (Rudawy Janowickie, SW Poland). *Miner. Pol.*, **33**, 2: 3–14.
- PASIECZNA A., 2011 – Naturalne i antropogeniczne czynniki zanieczyszczenia środowiska. <http://www.pgi.gov.pl/pl/geochemia-kopalnia-lewe/3678-naturalne-i-antropogeniczne-czynniki-zanieczyszczenia-rodowiska-.html>
- PASIECZNA A., KWECKO P., 2010 – Projekt GEMAS. Zdjęcie geochemiczne gleb użytkowanych rolniczo i łąk w Europie. *Prz. Geol.*, **58**, 5: 397–400.
- PATORCZYK-PYTLIK B., KULCZYCKI G., 2009 – Content of selenium in arable soils near Wrocław. *J. Elementol.*, **14**, 4: 755–762.
- PAUL Z., 1991 – Szczegółowa mapa geologiczna Polski 1:50 000, ark. Grybów. Państw. Inst. Geol. Warszawa.
- PAUL Z., 1993 – Objaśnienia do Szczegółowej mapy geologicznej Polski 1:50 000, ark. Grybów. Państw. Inst. Geol. Warszawa.
- PAULO A., 1970 – Minerale niklu i bizmutu w żyłach kruszcowych okolicy Chelmea (Góry Kaczawskie, Dolny Śląsk). *Pr. Miner. PAN Oddz. w Krakowie*, **24**: 61–82.
- PAULO A., LIS J., PASIECZNA A., 2002 – Tal pod koniec XX wieku. *Prz. Geol.*, **50**, 5: 403–407.
- PAULO A., STRZELSKA-SMAKOWSKA B., 1997 – Cyna w ostatniej dekadzie XX wieku. *Prz. Geol.*, **42**, 9: 844–855.
- PAULO A., STRZELSKA-SMAKOWSKA B., 2000 – Antymon pod koniec XX wieku. *Prz. Geol.*, **48**, 2: 112–117.

- PAULO A., STRZELSKA-SMAKOWSKA B., 2001 – Bizmut pod koniec XX wieku. *Prz. Geol.*, **49**, 1: 28–32.
- PERKINS W.T., 2011 – Extreme selenium and tellurium contamination in soils –An eighty year-old industrial legacy surrounding a Ni refinery in the Swansea Valley. *Sci. Tot. Environ.*, **412–413**: 162–169.
- PLOUFFE A., RASMUSSEN P.E., HALL G.E.M., PELCHAT P., 2004 – Mercury and antimony in soils and non-vascular plants near two past-producing mercury mines, British Columbia, Canada. *Geochem. Explor. Environ. Anal.*, **4**: 353–364.
- PODBIERA-MATYSIK K., GORAZDA K., WZOREK Z., 2012 – Kierunki zastosowania i pozyskiwania metali ziem rzadkich. *Czas. Techn. Chemia*, **16**, 1-Ch: 147–155.
- POLAŃSKI A., 1974 – Geochemia i surowce mineralne. Wyd. Geol. Warszawa.
- POLAŃSKI A., 1979 – Izotopy w geologii. Wyd. Geol. Warszawa.
- POLAŃSKI A., SMULIKOWSKI K., 1969 – Geochemia. Wyd. Geol. Warszawa.
- POŁEDNIOK J., 2008 – Speciation of scandium and gallium in soils. *Chemosphere*, **73**: 572–579.
- RANK G., KARDEL K., PÄLCHEN W., WEIDENSDÖRFER H., 1999 – Bodenatlas des Freistaates Sachsen. Sächsisches Landesamt für Umweltund Geologie, Dresden.
- REIMANN C., ÄYRÄS S., CHEKUSIN V., BOGATYREV I., BOYD R., CARITAT P., DUTTER R., FINNE T.E., HALLERAKER J.H., JÆGER Ø., KASHULINA G., LEHTO O., NISKAVAARA H., PAVLOV V., RÄISÄNEN M.L., STRAND T., VOLDEN T., 1998 – Environmental geochemical atlas of the Central Barents Region. Geol. Survey of Norway, Trondheim.
- REIMANN C., BIRKE M., DEMETRIADES A., FILZMOSE P., O’CONNOR P. (red.), 2014 – Chemistry of Europe’s agricultural soils. Part A, Part B. Geologisches Jahrbuch, Sonderhefte, Reihe B, Band B 102–103. Schweizerbart’sche Verlagsbuchhandlung, Hannover.
- REIMANN C., MATSCHULLAT J., BIRKE M., SALMINEN R., 2010 – Antimony in the environment: Lessons from geochemical mapping. *Appl. Geochem.*, **25**: 175–198.
- REIMANN C., SIEWERS U., TARVAINEN T., BITYUKOVA L., ERIKSSON J., GILUCIS A., GREGORAUSKIENE V., LUKASHEV V., MATINIAN N.N. PASIECZNA A., 2003 – Agricultural soils in Northern Europe: A geochemical atlas. Geologisches Jahrbuch, Sonderhefte, Reihe D, Heft SD 5, Schweizerbart’sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- ŘÍDKOŠIL T., SKÁLA R., JOHAN Z., ŠREIN V., 2001 – Telluronevskite, Bi_3TeSe_2 , a new mineral. *Europ. J. Miner.*, **13**, 1: 177–185.
- SADEGHI M., PETROSINO P., LADENBERGER A., ALBANESE S., ANDERSSON M., MORRIS G., LIMA A., DE VIVO B., and the GEMAS Project Team, 2013 – Ce, La and Y concentrations in agricultural and grazing-land soils of Europe. *J. Geochem. Explor.*, **133**: 202–213.
- SALMINEN R. (red.), 2005 – Geochemical atlas of Europe. Part 1. Geol. Survey of Finland, Espoo.
- SAWICKI L. (red.), 1965 – Mapa geologiczna regionu dolnośląskiego w skali 1:200 000. Wyd. Geol. Warszawa.
- SENESI G.S., BALDASSARRE G., SENESI N., RADINA B., 1999 – Trace elements inputs into soils by anthropogenic activities and implication for human health. *Chemosphere*, **39**: 343–377.
- SHILLER A.M., FRILOT D.M., 1996 – The geochemistry of gallium relative to aluminum in Californian streams. *Geochem. Cosmoch. Acta*, **60**, 8: 1323–1328.
- SKIBNIEWSKA E.M., KOŚLA T., 2007 – The evaluation of rubidium content in the soils of Poland. *Ochr. Środ. Zas. Nat.*, **31**: 13–17.
- SKOMPSKI S., 2000 – Objasnienia do Szczegółowej mapy geologicznej Polski 1:50 000, ark. Puck. Państw. Inst. Geol. Warszawa.
- TAKEDA A., KIMURA K., YAMASAKI S., 2004 – Analysis of 57 elements in Japanese soils, with special reference to soil group and agricultural use. *Geoderma*, **119**, 3/4: 291–307.
- TOMASZEWSKA B., 2010 – Bor w wodach podziemnych i odciekach składowiskowych. *Techn. Poszuk. Geol.*, **1–2**: 161–170.
- TOMZA-MARCINIAK A., BĄKOWSKA M., PILARCZYK B., SEMENIUK M., HENZEL D., UDAŁA J., BALICKA-RAMISZ A., TYLKOWSKA A., 2010 – Stężenie selenu w glebie i wybranych

- narządach saren (*Capreolus capreolus*) z terenu województwa wielkopolskiego. *Acta Sci. Pol., Zootechnica* **9**, 4: 251–260.
- TOVERUD Ö., 1984 – Dispersal of tungsten in glacial drift and humus in Bergslagen, southern central Sweden. *J. Geochem. Explor.*, **21**, 1/3: 261–272.
- VANĚK A., CHRASTNÝ V., MIHALJEVIČ M., DRAHOTA P., GRYGAR T., KOMÁREK M., 2009 – Lithogenic thallium behavior in soils with different land use. *J. Geochem. Explor.*, **102**, 1: 7–12.
- VANĚK A., CHRASTNÝ V., KOMÁREK M., PENÍŽEK V., TEPER L., CABALA J., DRÁBEK O., 2013 – Geochemical position of thallium in soils from a smelter-impacted area. *J. Geochem. Explor.*, **124**: 176–182.
- VESELY J., NORTON S.A., SKŘIVAN P., MAJER V., KRÁM P., NAVRÁTIL T., KASTE J.M., 2002 – Environmental chemistry of beryllium. *Rev. Miner. Geochem.*, **50**: 291–317.
- WATANABE N., INOUE S., ITO H., 1999 – Antimony in municipal waste. *Chemosphere*, **39**, 10: 1689–1698.
- WEDEPOHL K.H., 1995 – The composition of the continental crust. *Geoch. Cosmoch. Acta.*, **59**, 7: 1217–1232.
- WIERZBICKA M., SZAREK-ŁUKASZEWSKA G., GRODZIŃSKA K., 2004 – Highly toxic thallium in plants from the vicinity of Olkusz (Poland). *Ecotoxicol. Environ. Safety*, **59**, 1: 84–88.
- WILLIAMS-JONES A., MIGDISOV A.A., ARCHIBALD S.M., XIAO Z., 2002 – Vapor-transport of ore metals. Water-rock interactions, ore deposits, and environmental geochemistry. The Geochemical Society, Special Publication No. 7: 279–306.
<http://www.eps.mcgill.ca/~artas/publish/Crerar.pdf>
- WYDOBYCIE URANU W PRL. <http://www.atom.edu.pl/index.php/ej-w-polsce/wczoraj/wydobycie-uranu-zaklady-r-1.html>
- YANG N., SUN H., 2007 – Chemistry of bismuth. *Coord. Chem. Rev.*, **251**, 17/20: 2354–2366.