

## GEOCHEMICZNA ZMIENNOŚĆ PIERWIĄSKÓW ZIEM RZADKICH I METALI CIĘŻKICH W OSADACH PROFUNDALU I LITORALU WYBRANYCH JEZIOR POLSKI

### GEOCHEMICAL VARIABILITY OF RARE EARTH ELEMENTS AND HEAVY METALS IN PROFUNDAL AND LITTORAL SEDIMENTS FROM SELECTED LAKES OF POLAND

KINGA MAŁECKA<sup>1</sup>

**Abstrakt.** Z 30 jezior położonych na pojezierzach Pomorskim, Wielkopolsko-Kujawskim i Warmińsko-Mazurskim pobrano po 2 próbki osadów (ze strefy litoralnej i profundalnej). Do badań wytypowano jeziora położone na podłożu o jednorodnej budowie geologicznej. Połowa z nich leży na podłożu o małej przepuszczalności (gliny, ropy) i połowa na obszarach o dużej przepuszczalności (piaski, żwiry). Po roztworzeniu w wodzie królewskiej w próbkach osadów jeziornych oznaczono zawartość REE (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) metodą ICP-MS oraz As, Cd, Co, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sn, V, W, Zn metodą ICP-OES. Osady jezior położonych na glinach i ropy charakteryzowały się większą zawartością pierwiastków REE, metali ciężkich i arsenu w stosunku do osadów jezior położonych na piaskach i żwirach. Większe zawartości REE występują w strefie litoralnej w porównaniu ze strefą profundalną, co wskazuje, że na ich zawartość wpływa głównie skład chemiczny podłoża zlewni, czynnik antropogeniczny odgrywa mniejszą rolę. Dystrybucja metali ciężkich i arsenu zależy od rodzaju podłoża, na którym powstała misa jeziorna i głębokości sedymentacji – gromadzą się one głównie w strefie profundalnej.

**Słowa kluczowe:** osady jeziorne, REE, metale ciężkie.

**Abstract.** Sixty sediment samples were collected from 30 glacial lakes of Pomerania, Wielkopolska-Kujawy and Warmia-Masuria Lake-lands. The influence of the lake basin lithology and sedimentation zone on the contents of the elements in sediment was investigated. The samples were digested in Aqua Regia and analysed by ICP-MS methods and ICP-OES techniques for REE contents (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). As, Cd, Co, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sn, V, W, Zn contents were determined by ICP-OES method. The sediments show higher contents of REE in the littoral zone than in the profundal zone. The sediments from the lakes located on low-permeable glacial sediments are more abundant in heavy metals and REE in relation to the sediments from the lakes located on highly permeable glacial sediments. Distribution of the trace elements in lake sediments is strongly dependent on the type of geological formations on which the lake is developed and on the sedimentation zone of the lake. REE are preferentially accumulated in the littoral zone contrary to the heavy metals that are accumulated in the deepest zone of the lake. Factor analysis proves that the presence of REE and heavy metals in the lake sediment is associated with the type of geological formation.

**Key words:** lake sediments, REE, heavy metals.

---

<sup>1</sup> Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; e-mail: kinga.malecka@pgi.gov.pl

## WSTĘP

Osady gromadzące się na dnie rzek i jezior powstają w wyniku sedymentacji materiału pochodzącego z erozji obszaru zlewni, zawieszin zawartych w odprowadzanych do wód powierzchniowych ściekach przemysłowych i komunalnych oraz materiału powstałego w miejscu sedymentacji – opadających na dno obumarłych organizmów roślinnych i zwierzęcych, a także substancji wytrącających się z wody, np.: węglanu wapnia, wodorotlenków żelaza i manganu, związków fosforu. Na koncentrację pierwiastków śladowych w osadach jeziornych ma wpływ przede wszystkim skład chemiczny podłoża zlewni bezpośredniej jeziora, parametry morfometryczne, tj. długość i rozwinięcie linii brzegowej, głębokość (strefa sedymentacji), warunki fizykochemiczne w miejscu sedymentacji (pH, Eh) oraz zagospodarowanie terenów przyległych do jeziora.

Badania geochemiczne osadów jezior i rzek były szeroko wykorzystywane w prospekcji złóż mineralnych w dwudziestym wieku, zwłaszcza w latach pięćdziesiątych–osiemdziesiątych.

Obecnie są one powszechnie stosowane do oceny zanieczyszczenia środowiska wód powierzchniowych metalami ciężkimi i szkodliwymi substancjami organicznymi (Gorham, Swaine, 1965; Petersen, 1975; Hamilton-Taylor, 1979; Norton i in., 1981; Bojakowska, Sokołowska, 1997; Ansari, 1999; Lindell i in., 2001; Lindeström, 2001; Zachmann i in., 2004; Bojakowska i in., 2006). Przeglądowe badania osadów wód powierzchniowych Polski wykonano w roku 1995 (Lis, Pasieczna, 1995). Ponadto na terenie Polski od kilkunastu lat prowadzony jest monitoring osadów jeziornych i rzecznych na zlecenie Głównego Inspektora Ochrony Środowiska (Bojakowska, Gliwicz, 2003). Dotychczasowe badania te nie obejmowały jednak oznaczeń pierwiastków ziem rzadkich (REE) w Polsce.

Celem przeprowadzonych przez autorkę badań było określenie, w jakim stopniu strefa sedymentacji, budowa geologiczna i antropopresja wpływają na występowanie i dystrybucję pierwiastków ziem rzadkich w osadach jeziornych.

## GEOCHEMIA PIERWIASTKÓW ZIEM RZADKICH

Grupa REE obejmuje 15 pierwiastków, od lantanu do lutetu (tab. 1). Często stosowany jest ich podział na podgrupę ceru, do której należą pierwiastki łatwiej rozpuszczalne o bardziej zasadowych właściwościach (LREE – lekkie ziemie rzadkie) oraz podgrupę itru, do której należą pierwiastki trudniej rozpuszczalne o mniej zasadowych właściwościach (HREE – ciężkie ziemie rzadkie). Do pierwszej grupy należą pierwiastki od La do Gd, zaś do grupy itru pierwiastki od Tb do Lu oraz itr, który ma podobne właściwości i dołącza się spoza grupy lantanowców. Stosowany dość powszechnie termin lantanowce, obejmuje wszystkie REE oraz itr z wyłączeniem prometu, który składa się wyłącznie z krótkotrwałych izotopów promieniotwórczych, powstających przy reakcjach atomowych. Wszystkie pierwiastki ziem rzadkich mają podobne właściwości chemiczne i fizyczne. Spośród tych pierwiastków wyróżnia się europ, który występuje na +2 stopniu utlenienia i wykazuje skłonności do podstawiania wapnia w plagioklazach (de Vos, Tarvainen, red., 2006). Kwaśne skały magmowe zawierają większe zawartości REE w porównaniu z zasadowymi. Pierwiastki te w skałach osadowych występują w nieco mniejszych stężeniach niż w skałach magmowych. Największą zawartością REE charakteryzują się skały ilaste, a najmniejszą skały węglanowe (Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007) (tab. 1). Pierwiastki ziem rzadkich występują zwykle razem, wchodząc w skład minerałów bardzo trwałych i odpornych na wietrzenie. REE są rozproszone w skałach, ale znanych jest około 70 minerałów, w których należą do zasadniczych składników, m.in. monacyt (CeLa)PO<sub>4</sub>, bastnazyt (CeF)CO<sub>3</sub>, cheralit (Ce,La,Y,Th)PO<sub>4</sub>

**Tabela 1**

### Średnia zawartość pierwiastków ziem rzadkich w skałach (Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007)

The average content of rare earth elements in rocks (Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007)

REE	Skały magmowe [mg/kg]		Skały osadowe [mg/kg]		
	zasadowe	kwaśne	ilaste	piaskowce	wapienie
Lantan	2–70	30–150	30–90	17–40	4–10
Cer	4–60	80–250	3–90	25–80	7–20
Prazeodym	1–15	6–30	6–10	4–9	1–2,5
Neodym	2–30	18–80	18–35	16–48	5–9
Samar	0,1–1,7	6–11	5–7	4–10	1–2
Europ	0,01–4	1–2	1–2	0,7–2	0,2–0,4
Gadolin	0,1–8	4–10	5–7,5	3–10	1,3–2,7
Terb	0,1–1,2	1–1,25	0,9–1,1	1,6–2	0,2–0,4
Dysproz	0,05–7	5–8	4–6	2,6–7,2	0,8–2
Holm	0,1–1,5	1,3–2	1–1,8	0,05–2	0,2–0,3
Erb	0,1–1	3,4–0,7	2,5–4	1,5–6	0,4–1,7
Tul	0,1–0,6	0,3–0,7	0,2–0,6	0,3	0,03–0,2
Iterb	0,1–3,5	3–4,5	2,2–4	1,2–4,4	0,3–1,6
Lutet	0,1–0,6	0,5–1,2	0,2–0,7	0,8–1,2	0,03–0,2

i ksenotym  $YPO_4$ . Nagromadzenia lantanowców o znaczeniu praktycznym związane są z karbonatytami – skałami magmowymi typu alkalicznego lub alkaliczno-ultrazasadowego (Ryka, Maliszewska, 1991). Z uwagi na słabą rozpuszczalność w wodzie zawartość REE w skałach klastycznych zależy przede wszystkim od składu materiału okruszowego i jego pochodzenia (McLennan i in., 1983; McLennan, 1989). Niektóre minerały zasobne w REE (cyrkon, apatyt, allanit i monacyt) mogą ulegać rozpuszczaniu w czasie wczesnej diagenety osadów w warunkach redukcyjnych, uwalniając w ten sposób znaczne ilości REE do wód porowych (Fleet, 1984; McLennan, 1989; Lev i in., 1999). Podczas procesów wietrzenia metale z grupy ceru (LREE) łatwiej koncentrują się w zwietrzałym materiale niż pierwiastki z grupy itru (HREE). Łącząc się z tlenem LREE podlegają koncentracji w fosforytach i utworach ilastych (Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007). Stwierdzono, że występowanie podwyższonej zawartości Hf i Th (powyżej 1 mg/kg) i jednocześnie znaczącej korelacji Hf z HREE i Th z LREE, może wskazywać na obecność w skale cyrkonu i monacytu, które zawierają po kilka procent, odpowiednio Hf i Th (McLennan, 1989; Culfers, 1995).

Ze względu na przechodzenie w bardzo ograniczonym stopniu do roztworów wodnych REE podlegają bardzo słabej migracji (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Jednak w ostatnich dziesięcioleciach zawartości REE były przedmio-

tem badań w wodzie morskiej (Elderfield i in., 1990; Sholkovitz i in., 1994), w wodach podziemnych (Janssen, Verweij, 2003; Johannesson i in., 1999, 2000), rzecznych (Elderfield i in., 1990; Gaillardet i in., 1997) i jeziornych (Johannesson, Lyons, 1994, 1995; Gammons i in., 2003; Zhu i in., 2005).

Dotychczasowe badania zawartości REE w osadach jezior wykazały, że podlegają one podobnemu zróżnicowaniu, jak w przypadku pozostałych środowisk – osady jeziorne są bardziej zasobne w LREE niż w HREE (z wyłączeniem europu).

Zawartości REE w glebach i osadach wodnych Polski wskazują na ich źródła geogeniczne (de Vos, Tarvainen, red., 2006). Wpływ działalności gospodarczej człowieka na koncentrację REE w środowisku jest obserwowany w niektórych rejonach świata m.in. w Chinach (He i in., 2010). Przeprowadzone badania dowodzą, że wpływ antropopresji na podwyższone koncentracje REE jest coraz większy, a wzbogacenie niektórych wód wynika głównie ze zrzutu ścieków przemysłowych i oddziaływania odpadów górniczych (Elbaz-Poulichet, Dupuy, 1999; Worrall, Pearson, 2001; Merten i in., 2004; Gammons i in., 2005a; He i in., 2010). Metale te wpływają na jakość środowiska zarówno w postaci związków chemicznych, jak też w formie elementarnej, a ich negatywny wpływ na środowisko będzie rósł w najbliższych dekadach (Volokh i in., 1990; Hang, Shan, 2001; Hu i in., 2002).

## ZAKRES I METODYKA BADAŃ

Badaniami objęto 30 jezior położonych w północnej i środkowej części obszaru Polski (tab. 2). Jeziora wytypowano do badań na podstawie wielkości misy jeziornej, budowy geologicznej ich zlewni oraz zagospodarowania terenu. Wybrano jeziora o powierzchni nieprzekraczającej 100 ha, aby zapewnić w miarę jednolitą budowę geologiczną podłoża zlewni, umożliwiającą ocenę wpływu litologii obszaru, na którym utworzona jest misa jeziorna, na zmienność geochemiczną oraz dystrybucję pierwiastków ziem rzadkich. Próbkę osadów jeziornych zostały pobrane ze strefy litoralnej i profundalnej każdego jeziora. Ze strefy profundalnej powierzchniowe próbki osadów zostały pobrane przy pomocy aparatu Kajaka, a w strefie brzegowej aluminium czerpakiem. Próbki zostały wysuszone w temperaturze pokojowej, a następnie przesiane do frakcji <0,2 mm, najlepiej odzwierciedlającej koncentrację pierwiastków śladowych (Bojakowska i in., 2006). Przy odsianiu grubszych frakcji

odrzucają się pojedyncze okruszki ziaren minerałów (np. siarczków metali), kawałki drewna, złomu metali, fragmenty żużla, okruszki farb i lakierów. Po rozkładzie próbek w wodzie królewskiej oznaczono w nich zawartość pierwiastków ziem rzadkich (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb i Lu) metodą ICP-MS, a metodą ICP-OES określono dodatkowo zawartość Ba, Co, Cs, Ga, Hf, Nb, Rb, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Zr, Y, Cu, Pb, Zn, Ni, As, Cd i Hg.

Występowanie pierwiastków REE w środowisku jest przedstawiane częściej w formie wartości znormalizowanych niż wartości absolutnych. W ten sposób można relatywnie określić wzbogacenie w pierwiastki ziem rzadkich (Nakamura, 1974), a najbardziej popularną metodą jest normalizacja do zawartości tych pierwiastków w chondrycie. Uzyskane wyniki oznaczeń zostały znormalizowane w stosunku do średniej wartości REE w glebach Polski (de Vos, Tarvainen, red., 2006), jak również chondrytu (Nakamura, 1974).

Tabela 2

**Charakterystyka zbadanych jezior**  
Characteristics of the lakes investigated

Lp.	Jezioro	Dł. geogr.	Szer. geogr.	Powierzchnia [ha]	Litologia misy jeziornej
1	Buszno	15°18,6'	52°24,3'	51,4	iły
2	Jezioro Czernikowskie	14°45,2'	52°55,6'	67,2	gliny zwałowe i zwietrzelinowe
3	Jezioro Długie Wigierskie	23°01,7'	54°01,4'	80,0	piaski i żwiry
4	Drzesno	19°33,0'	52°29,0'	16,5	piaski i żwiry
5	Gatno	18°05,5'	54°03,0'	72,6	piaski i żwiry
6	Jezioro Gorzyńskie	15°53,1'	52°34,1'	79,6	piaski i żwiry
7	Górzno	15°35,6'	53°00,3'	40,8	gliny zwałowe i zwietrzelinowe
8	Jeleń	17°31,8'	54° 12,0'	88,9	gliny zwałowe
9	Jeziorak Mały	15°22, 0'	53°22,5'	26,0	piaski i żwiry
10	Jezioro Kierzlińskie	20°45 ,0'	53°37,0'	92,8	iły i mułki
11	Jezioro Kikolskie	19°07,0'	52°54,6'	72,1	gliny zwałowe
12	Jezioro Konotopskie	19°06,4'	52°53,3'	49,5	gliny zwałowe
13	Jezioro Kościelne	16°55,7'	53°59,1'	72,5	gliny zwałowe i zwietrzelinowe
14	Krepsko Długie	16°36,5'	53°22,5'	73,9	piaski i żwiry
15	Jezioro Łąkie	19°23,0'	52°53,7'	23,4	gliny zwałowe
16	Jezioro Łękańskie	17°17,6'	52°50,8'	85,2	gliny zwałowe
17	Jezioro Mierzyńskie	15°51,4'	52°37,7'	47,8	piaski i żwiry
18	Jezioro Okrągłe Wigierskie	23°01,3'	54°01,3'	13,7	piaski i żwiry
19	Jezioro Parnowskie	16°03,1'	54°10,0'	55,1	gliny zwałowe i zwietrzelinowe
20	Przyłęczek	15°24,6'	52°52,2'	21,5	piaski i żwiry
21	Retno	19°27,7'	53°20,7'	24,1	gliny zwałowe i zwietrzelinowe
22	Jezioro Runowskie Duże	17°28,4'	53° 19,7'	53,9	piaski i żwiry
23	Jezioro Sedraneckie	22°27,6'	54°04,3'	77,6	gliny zwałowe i zwietrzelinowe
24	Jezioro Sobąckie	18°09,9'	54°04,1'	91,1	gliny zwałowe i zwietrzelinowe
25	Jezioro Sulimierskie Duże	15°01,0'	52°57,4'	91,9	piaski i mułki
26	Sumino	19°31,0'	52°29,0'	48,5	piaski i żwiry
27	Jezioro Trąbińskie	19°17,1'	53°05,5'	49,1	gliny zwałowe i zwietrzelinowe
28	Tuczno	15°51,2'	52°35,4'	51,9	gliny zwałowe i zwietrzelinowe
29	Wędromierz	15°49,3'	52°25,4'	73,8	piaski i żwiry
30	Jezioro Zuzinowskie	19°41,0'	52°26,0'	10,7	piaski i żwiry

## WYNIKI BADAŃ I Dyskusja

### PIERWIASTKI ZIEM RZADKICH

W zbadanych osadach jeziornych zawartość lantanu wynosiła 1,5–71,6 mg/kg, ceru 2,5–149,7 mg/kg, prazeodymu 0,31–17,51 mg/kg, neodymu 1,1–65,40 mg/kg, samaru 0,21–11,23 mg/kg, europu 0,05–0,98 mg/kg, gadolinu 0,2–9,40 mg/kg, terbu 0,03–1,51 mg/kg, dysprozu 0,19–9,20 mg/kg, holmu 0,04–2,05 mg/kg, erbu 0,11–7,15 mg/kg, tulu 0,02–1,21 mg/kg, iterbu 0,12–9,06 mg/kg, lutetu 0,016–1,51 mg/kg. Największe stężenia REE stwierdzono w osadach Jeziora Kościelnego i jeziora Jeleń, których podłoże mis jeziornych zbudowane jest z glin zwałowych

i położone w zasięgu fazy pomorskiej zlodowacenia wisły oraz jeziora Tuczno, którego misa zbudowana jest z gliny zwałowej i zwietrzelinowej zlodowacenia wisły. Natomiast małe wartości REE występują w jeziorach położonych na utworach o dużej przepuszczalności: Zuzinowskim, którego podłoże jest zbudowane z piasków, żwirów i mułków rzecznych zlodowacenia wisły oraz Okrągłym i Długim Wigierskim, których podłoże misy jeziornej jest zbudowane z piasków i żwirów sandrowych zlodowacenia wisły.

Jezioro Długie Wigierskie leży na terenie Wigierskiego Parku Krajobrazowego. Cały obszar zlewni pokrywają lasy. Nie stwierdzono antropogenicznych źródeł REE, pomimo

silnie rozwiniętej turystyki. Wszystkie minimalne wartości REE zaobserwowano w osadach pobranych z Jeziora Długiego Wigierskiego.

Maksymalne wartości REE (z wyjątkiem wartości europu w osadach jeziora Jeleń) oznaczono w osadach przepływowego Jeziora Kościelnego na Pojezierzu Bytowskim. Zachodni brzeg jeziora jest zalesiony, a na północnym zachodzie graniczy 70-metrowym pasem z jeziorem Wołczyca. W północnej części jeziora znajduje się wieś Wołcza Wielka. Akumulacji pierwiastków w osadach dennych sprzyja dobrze rozwinięta linia brzegowa. W osadach innych badanych jezior występują pośrednie zawartości REE. Są one zbliżone do zawartości pomierzonych w osadach jeziora Hamahara w południowo-zachodniej Japonii, położonego na podłożu granitowym (tab. 3). W osadach jeziornych z terenów położonych w strefie klimatu gorącego zawartości REE są większe niż w zbadanych osadach jeziornych Polski. W jeziorze Naser (sztuczny zbiornik zaporowy na Nilu) średnie zawar-

Tabela 3

**Zawartość pierwiastków ziem rzadkich w osadach jezior (Bibi i in., 2007)**

The content of rare earth elements in lake sediments (Bibi *et al.*, 2007)

REE	Jezioro Hamachra	Jezioro Kijima	Jezioro Onabe
	granit	granodioryt	łupki pelitowe
Lantan	15,7	44,5	44,0
Cer	30,9	85,7	86,0
Samar	3,0	9,0	8,0
Europ	0,4	1,6	1,6
Gadolin	1,5	2,5	2,4
Terb	0,5	0,9	0,8
Iterb	2,4	2,6	3,6
Lutet	0,3	0,3	0,5

Tabela 4

**Zawartość pierwiastków ziem rzadkich w osadach profundalnych i litoralnych jezior (n = 30)**

The content of rare earth elements in lake sediments in profundal and littoral zones (n = 30)

REE	Profundal				Litoral			
	min.	maks.	średnia	mediana	min.	maks.	średnia	mediana
Lantan	1,5	28,4	9,9	7,8	3,4	71,6	14,07	10,05
Cer	2,5	61,8	20,6	15,7	6,1	149,7	29,36	20,45
Prazeodym	0,31	7,06	2,43	1,87	0,61	17,51	3,36	2,19
Neodym	1,1	26	9,27	7,10	2,90	65,40	12,90	9,45
Samar	0,21	4,74	1,65	1,34	0,48	11,23	2,39	1,71
Europ	0,05	0,98	0,34	0,28	0,09	0,83	0,33	0,30
Gadolin	0,2	4,05	1,47	1,16	0,45	9,40	2,09	1,46
Terb	0,03	0,57	0,21	0,17	0,07	1,51	0,35	0,28
Dysproz	0,19	4,13	1,44	1,14	0,34	9,20	2,02	1,64
Holm	0,04	0,8	0,29	0,23	0,09	2,05	0,43	0,34
Erb	0,11	2,39	0,88	0,68	0,24	7,15	1,40	1,04
Tul	0,02	0,39	0,14	0,12	0,04	1,21	0,24	0,17
Iterb	0,12	2,48	0,93	0,67	0,27	9,06	1,73	1,25
Lutet	0,016	0,35	0,13	0,11	0,05	1,51	0,29	0,22

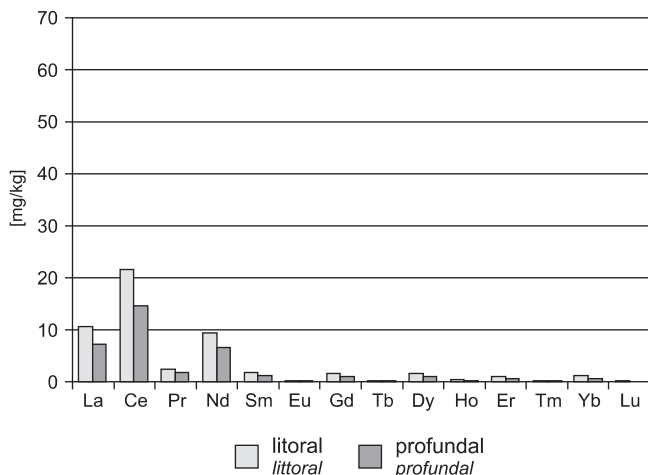
tości wynoszą: 134,12 mg/kg lantanu, 28,70 mg/kg neodymu, 8,40 mg/kg samaru, 2,21 mg/kg europu, 0,81 mg/kg terbu, 3,05 mg/kg iterbu, 0,66 mg/kg lutetu (Issmail i in., 1995). W osadach jeziora Rewalsar (u podnóża Himalajów w Indiach) zawartości REE kształtowały się następująco:

- lantan 24,60–41,6 mg/kg,
- cer 51,00–87,3 mg/kg,
- prazeodym 5,73–9,67 mg/kg,
- neodym 21,10–35,9 mg/kg,
- samar 4,03–7,13 mg/kg,
- europ 0,676–1,33 mg/kg,
- gadolin 3,54–6,38 mg/kg,

- terb 0,554–1,023 mg/kg,
- dysproz 3,25–5,87 mg/kg,
- holm 0,666–1,17 mg/kg,
- erb 1,94–3,32 mg/kg,
- tul 0,280–0,475 mg/kg,
- iterb 1,94–3,28 mg/kg,
- lutet 0,288–0,477 mg/kg.

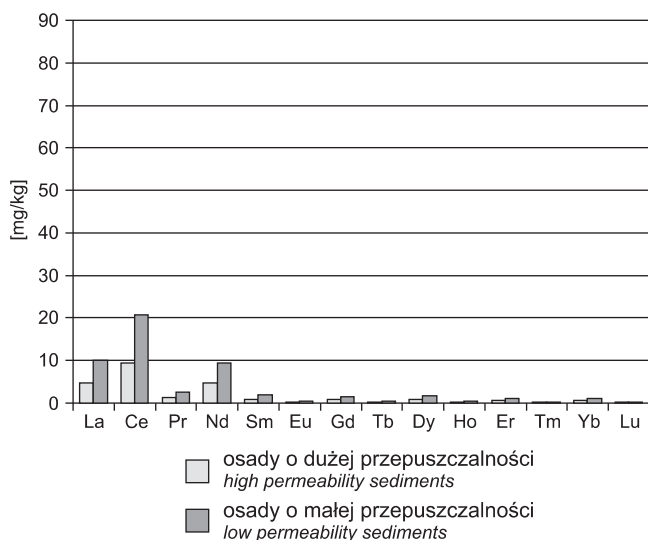
W osadach jeziornych Polski widoczne jest zróżnicowanie zawartości lantanu, ceru, prazeodymu, samaru, europu, gadolinu, terbu, dysprozu, holmu, tulu, iterbu i lutetu oraz metali ciężkich w zależności od strefy sedymentacji (tab. 3, 4). Zawartość wymienionych pierwiastków jest większa





**Fig. 1. Zmienność zawartości REE w pobranych osadach w zależności od strefy sedymentacji**

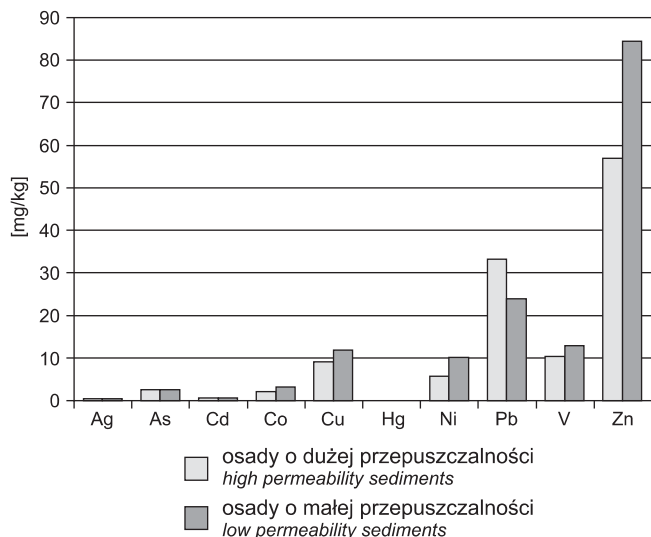
Variability of the contents of REE in sediment samples depending on the zone of sedimentation



**Fig. 2. Zmienność zawartości REE w osadach strefy profundalnej jezior w zależności od budowy geologicznej masy jeziornej**

Variability of the contents of REE in lake sediments in the profundal zone depending on the geology of lake basins

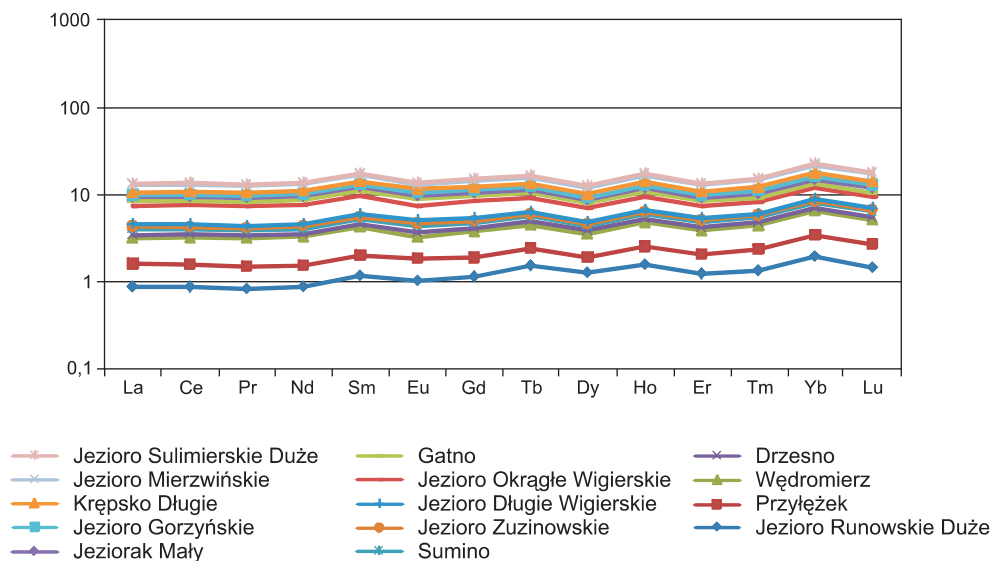
w strefie litoralnej (fig. 1). Zróznicowanie zaznacza się także w zależności od typu osadu budującego podłoże masy jeziornej. Na utworach o małej przepuszczalności widoczne jest wzbogacenie w REE w stosunku do obszarów o większej przepuszczalności (fig. 2), podobnie jak w przypadku metali ciężkich i arsenu (fig. 3). Zawartość REE w osadach jeziornych na obszarze Polski nie była dotychczas przedmiotem badań, dlatego normalizację przeprowadzono w stosun-



**Fig. 3. Zmienność zawartości wybranych pierwiastków śladowych w osadach strefy profundalnej jezior w zależności od budowy geologicznej masy jeziornej**

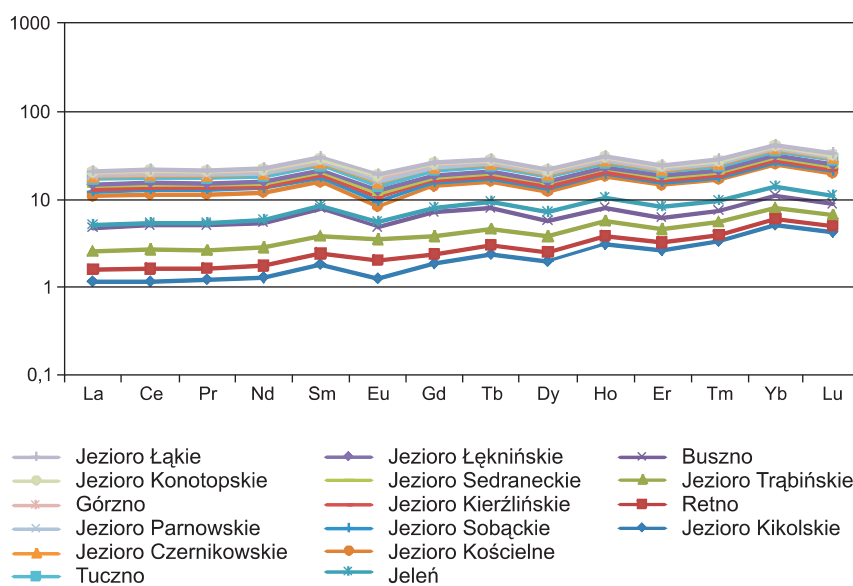
Variability of the contents of selected trace elements in lake sediments in the profundal zone depending on the geology of lake basins

ku do średniej zawartości w glebach Polski (de Vos, Tarvainen, red., 2006). Znormalizowane wartości pierwiastków ziem rzadkich w osadach jeziornych są zbliżone do zawartości w glebach (fig. 4, 5). W strefie litoralnej występuje wzbogacenie w HREE w stosunku do gleb badanego obszaru. Znormalizowane zawartości REE w osadach litoralnych i profundalnych jezior na piaskach i żwirach są większe w stosunku do osadów jezior położonych na glinach i ilach. Zawartości sumaryczne REE badanych osadów litoralnych i profundalnych jezior położonych na piaskach i żwirach są podwyższone w stosunku do ich zawartości w glebie. Zawartości sumaryczne REE badanych osadów litoralnych wykazują wzbogacenie w HREE w stosunku do pozostałych REE. Na wykresach REE strefy profundalnej nie występują anomalie. W strefie płytszej widoczna jest niewielka ujemna anomalia europowa. Zakres zmienności jest mniejszy w strefie przybrzeżnej niż w strefie głębszej. Zawartości sumaryczne REE badanych osadów litoralnych jezior zlokalizowanych na utworach o małej przepuszczalności są większe niż w glebach i wykazują wzbogacenie w HREE w stosunku do pozostałych REE. Znormalizowane zawartości pierwiastków ziem rzadkich w stosunku do chondrytu wykazują znaczne wzbogacenie w REE (fig. 6, 7). Na wykresach widoczna jest niewielka ujemna anomalia europowa. W strefie litoralnej zaznacza się większy zakres zmienności. Zarówno w strefie litoralnej, jak i profundalnej obserwujemy wzbogacenie w LREE w stosunku do HREE, czyli odwrotnie niż przy normalizacji do gleb Polski.



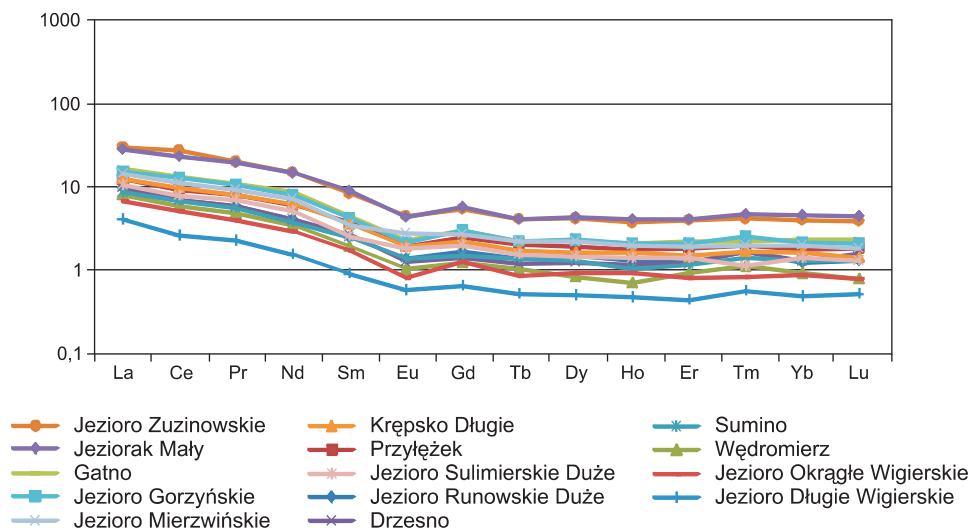
**Fig. 4. Znormalizowany wykres (REE/gleba) (de Vos, Tarvainen, red., 2006) pierwiastków REE w osadach strefy litoralnej na gruntach o dużej przepuszczalności**

Normalized graph (REE/topsoil) (de Vos, Tarvainen, eds, 2006) REE elements in lake sediments on the sediment of high permeability in the littoral zone



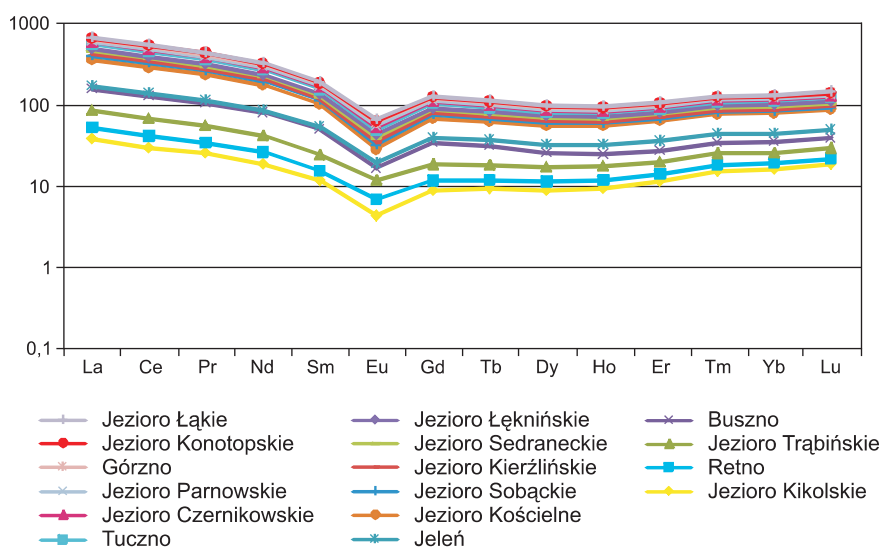
**Fig. 5. Znormalizowany wykres (REE/gleba) (de Vos, Tarvainen, red., 2006) pierwiastków REE w osadach strefy litoralnej na gruntach o małej przepuszczalności**

Normalized graph (REE/topsoil) (de Vos, Tarvainen, eds, 2006) REE elements in lake sediments on the sediments of low permeability in the littoral zone



**Fig. 6. Znormalizowany wykres (REE/chondryt) (Nakamura, 1974) pierwiastków REE w osadach strefy profundalnej na gruntach o dużej przepuszczalności**

Normalized graph (REE/chondrite) (Nakamura, 1974) REE elements in sediments profundal zone on sediments of high permeability



**Fig. 7. Znormalizowany wykres (REE/chondryt) (Nakamura, 1974) pierwiastków REE w osadach strefy litoralnej na gruntach o małej przepuszczalności**

Normalized graph (REE/chondrite) (Nakamura, 1974) REE elements in sediments littoral zone on sediments of low permeability

#### INNE, WYBRANE PIERWIĄSTKI ŚLADOWE

Zawartości pierwiastków śladowych w osadach jeziornych zawierają się w granicach m.in. dla: arsenu 0,25–3,0 mg/kg, kadmu 0,05–1,9 mg/kg, kobaltu 0,5–8,8 mg/kg miedzi 0,3–28,7 mg/kg, rtęci 0,005–0,350 mg/kg, niklu 0,4–21,0 mg/kg, ołowiu 1,5–81 mg/kg, wanadu 4–39 mg/kg

i cynku 2–223 mg/kg (tab. 5). Największe stężenia metali ciężkich, podobnie jak w przypadku pierwiastków ziem rzadkich, odnotowano w jeziorach Jeleń i Kościelnym. Są to jeziora, których masy jeziorne powstały na osadach o małej przepuszczalności, co sprzyja akumulacji tych pierwiastków. Najmniejsze zawartości arsenu, kadmu, rtęci i niklu oraz niewielkie kobaltu, ołowiu, wanadu i cynku oznaczono w osa-



Tabela 5

## Zawartość wybranych pierwiastków śladowych w osadach profundalnych i litoralnych jezior (n = 30)

The contents of selected trace elements in lake sediments in profundal and littoral zones (n = 30)

Pierwiastek	Litoral				Profundal			
	min.	maks.	średnia	mediana	min.	maks.	średnia	mediana
Arsen	0,25	3,0	0,60	0,25	2,5	9,2	3,0	2,5
Kadm	0,05	0,8	0,13	0,05	0,3	1,9	0,68	0,6
Kobalt	0,70	4,2	1,69	1,60	0,5	8,8	3,0	2,3
Miedź	0,30	15,6	2,7	1,20	5,2	28,7	12	11,2
Rtęć	0,005	0,210	0,023	0,005	0,063	0,350	0,132	0,118
Nikiel	0,4	6,4	2,02	1,20	2,9	21,0	7,8	6,6
Ołów	1,5	59	9,26	3,9	9,2	81,0	30,3	24,4
Wanad	4	38	16,1	15,5	6	39	13	12
Cynk	2	947	48	8,5	31	223	77	71

dach jeziora Przylęzek. Jest to przepływowe jezioro położone na terenie leśnym parku krajobrazowego, bez widocznego wpływu antropopresji. Podłoże misy jeziornej zbudowane jest z piasków i żwirów sandrowych zlodowacenia wisły. Średnie zawartości pierwiastków śladowych w osadach jeziornych były zbliżone do wyników średnich zawartości w tych osadach analizowanych w ramach monitoringu środowiska (Bojakowska i in., 1998, 2006). Podobnie jak w przypadku REE zawartość wybranych pierwiastków śladowych różnicuje się w zależności od strefy ich sedimentacji (fig. 8, tab. 5), przy czym większe zawartości występują w strefie profundalnej jezior. Oznaczone zawartości Th, Zr i Hf zawierają się odpowiednio w granicach: 1–28 mg/kg; 44–4804 mg/kg oraz 1–112 mg/kg w strefie litoralnej oraz 0,3–9,7 mg/kg; 9–390 mg/kg i 0,3–11 mg/kg strefie profundalnej. Podwyższone zawartości hafnu i toru w osadach strefy brzeżnej jezior wskazują najprawdopodobniej na obecność cyrkonu i monacytu, powodujących jednocześnie wzbogacenie strefy litoralnej w pierwiastki REE w stosunku do strefy profundalnej jezior.

## ANALIZA CZYNNIKOWA

Analiza czynnikowa, wykonana oddzielnie dla wyników uzyskanych dla osadów pobranych ze strefy litoralnej i profundalnej, wykazała obecność dwóch czynników podobnie grupujących pierwiastki. W strefie litoralnej i profundalnej wydzielona grupa REE związana jest z czynnikiem geogenicznym, zależnym od budowy geologicznej podłoża mis badanych jezior. Pierwiastki REE w strefie brzegowej jezior pozostają w korelacji z Co, Hf, Nb, Ta, Th, U, V, Zr oraz Y. W strefie profundalnej pierwiastki ziem rzadkich skorelowane są z grupą następujących pierwiastków: Ba, Co, Cs, Ga,

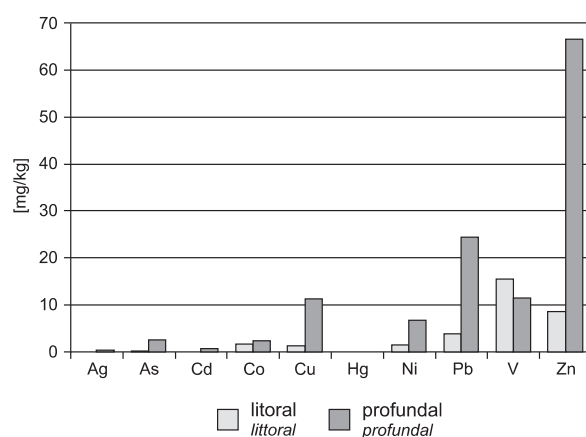


Fig. 8. Zmienność zawartości wybranych pierwiastków śladowych w osadach w zależności od strefy sedimentacji

Variability of selected trace element contents in sediments, depending on the zone of sedimentation

Hf, Nb, Rb, Ta, Th, V, W, Zr oraz Y. W drugim czynniku grupują się: Cu, Pb, As, Cd, Hg w strefie litoralnej oraz Cu, Pb, Zn, Cd, Hg w strefie profundalnej jezior. Obecność zwiększonych zawartości tych pierwiastków w środowisku najczęściej jest związana z antropopresją, czyli rodzajem zagospodarowania i użytkowania obszarów zlewni jezior. Najbardziej prawdopodobne zanieczyszczenia wiążą się ze źródłami punktowymi oraz depozycją z atmosfery. Czynniki antropogeniczne oddziałują również na warunki sedimentacji w jeziorach, przyczyniając się do powstawania warunków redukcyjnych, sprzyjających akumulacji materii organicznej, w której następuje akumulacja metali i metaloidów.

## WNIOSKI

1. Zawartości pierwiastków ziem rzadkich w zbadanych osadach jezior są porównywalne do zawartości REE w skałach osadowych, przy czym najbardziej zbliżone są do ich zawartości w skałach wapiennych, a mniejsze niż zawartość tych pierwiastków w piaskowcach i skałach ilastych.

2. Występowanie pierwiastków ziem rzadkich jest ściśle uzależnione od rodzaju podłoża budującego misę jeziorną. Zawartości REE były większe w osadach jezior, których misa jeziorna jest położona na glinach i iłach, w stosunku do osadów jezior położonych na piaskach i żwirach.

3. Zawartości pierwiastków ziem rzadkich w osadach jeziornych pozostają w zależności od strefy sedymentacyjnej. Strefa litoralna jest wzbogacona w REE w stosunku do strefy profundalnej.

4. Normalizacja otrzymanych wyników do chondrytu wykazała wzbogacenie badanych osadów jeziornych w lekkie pierwiastki ziem rzadkich w stosunku do pierwotnej materii, jaką jest chondryt.

5. Normalizacja otrzymanych wyników dla gleb Polski wskazuje na wpływ erozji utworów występujących w bezpośredniej zlewni jeziora na zawartość pierwiastków ziem rzadkich w jego osadach.

6. Wzbogacenie w Hf, Th i Zr osadów strefy litoralnej w porównaniu z osadami strefy głębszej wskazuje prawd-

podobnie na obecność w strefie litoralnej cyrkonu i monacytu, tym samym na większe zawartości REE.

7. W przeciwieństwie do pierwiastków REE, metale ciężkie gromadzą się w większych ilościach w osadach głębszej strefy jezior.

8. Występowanie metali ciężkich, podobnie jak REE, jest ściśle uzależnione od rodzaju podłoża budującego misę jeziorną. Zawartości metali ciężkich są większe w osadach jezior, zlokalizowanych na glinach i iłach, w stosunku do osadów jezior położonych na piaskach i żwirach.

9. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że obecność pierwiastków ziem rzadkich w osadach jezior na terenie północnej i środkowej Polski jest związana w głównej mierze z budową geologiczną, natomiast wpływ antropopresji odgrywa tu mniej znaczącą rolę. Z tego względu REE mogą być wykorzystywane jako wskaźniki do oceny naturalnych stężeń pierwiastków w badanych osadach.

**Podziękowania.** Autorka pragnie podziękować promotorkom rozprawy doktorskiej, na podstawie której powstał niniejszy artykuł, prof. dr hab. Izabeli Bojakowskiej i prof. dr hab. Ewie Słaby za pomoc i cenne uwagi podczas pisania pracy.

## LITERATURA

- ANSARI A., SINGHI., TOBSCHALL H., 1999 — Status of anthropogenically induced metal pollution in the Kanpur-Unnao region of the Ganga Plain, India. *Environ. Geol.*, **38**, 1: 25–33.
- BIBI M.H., AHMED F., ISHIGA H., 2007 — Assessment of metal concentrations in lake sediments of southwest Japan based on sediment quality guidelines. *Environ. Geol.*, **52**: 625–639.
- BOJAKOWSKA I., SOKOŁOWSKA G., GLIWICZ T., 1998 — Wyniki monitoringu geochemicznego osadów wodnych Polski w latach 1996–1997. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Gł. Inspekt. Ochr. Środ., Warszawa.
- BOJAKOWSKA I., GLIWICZ T., 2003 — Wyniki geochemicznych badań osadów wodnych Polski w latach 2000–2002. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Gł. Inspekt. Ochr. Środ., Warszawa.
- BOJAKOWSKA I., GLIWICZ T., MAŁECKA K., 2006 — Wyniki geochemicznych badań osadów wodnych Polski w latach 2003–2005. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Gł. Inspekt. Ochr. Środ., Warszawa.
- BOJAKOWSKA I., SOKOŁOWSKA G., 1997 — Akumulacja pierwiastków śladowych w osadach jeziornych w zależności od strefy ich sedymentacji. *Prz. Geol.*, **45**, 5: 505–508.
- CULLERS R.L., 1995 — The controls on the major- and trace-element evolution of shales, siltstones and sandstones of Ordovician to Tertiary age in the Wet Mountains region, Colorado, USA. *Chem. Geol.*, **123**: 107–131.
- DE VOS W., TARVAINEN T. (red.), 2006 — Geochemical atlas of Europe. Part 2 – Interpretation of geochemical maps, additional tables, figures, maps, and related publications: 305–310. Geological Survey of Finland Espoo.
- ELBAZ-POULICHET F., DUPUY C., 1999 — Behaviour of rare earth elements at the freshwater–seawater interface of two acid mine rivers: The Tinto and Odiel (Andalucia, Spain). *App. Geochem.*, **14**, 8: 1063–1072.
- ELDERFIELD H., UPSTILL-GODDARD R., SHOLKOVITZ E.R., 1990 — The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 4: 971–991.
- FLEET A.J., 1984 — Aqueous and sedimentary geochemistry of the rare earth elements. *W: Rare earth element geochemistry* (red. P. Henderson). *Developments in Geochemistry*, **2**: 343–369.
- GAMMONS C.H., WOOD S.A., JONAS J.P., MADISON J.P., 2003 — Geochemistry of rare earth elements and uranium in the acidic Berkeley Pit Lake, Butte, Montana. *Chem. Geol.*, **198**, 3/4: 249–267.
- GAMMONS C.H., WOOD S.A., NIMICK D.A., 2005a — Diel behavior of rare earth elements in a mountain stream with acidic to neutral pH. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**, 15: 3747–3758. doi:10.1016/j.gca.2005.03.019.
- GAMMONS C.H., WOOD S.A., PEDROZO F., VAREKAMP J.C., NELSON B.J., SHOPE C.L., 2005b — Hydrogeochemistry and rare earth element behavior in a volcanically acidified watershed in Patagonia, Argentina. *Chem. Geol.*, **222**, 3–4: 249–267.
- GAILLARDET J., DUPRE B., ALLERGE C.J., NEGREL P., 1997 — Chemical and physical denudation in the Amazon River Basin. *Chem. Geol.*, **142**, 3–4: 141–173.

- GORHAM E., SWAINE D.J., 1965 — The influence of oxidizing and reducing conditions upon the distribution of some elements in lake sediments. *Limnol. Oceanograph.*, **10**, 2: 268–279.
- HAMILTON-TAYLOR J., 1979 — Enrichments of zinc, lead and cooper in recent sediments of Windmere, England. *Environ. Sci. Technol.*, **13**: 693–697.
- HE J., LU C.-W., XUE H.-X., LIANG Y., BAI S., SUN Y., SHEN L.-L., MI N., FAN Q.-Y., 2010 — Species and distribution of rare earth elements in the Baotou section of the Yellow River in China. *Environ. Geochem. Health*, **32**: 45–58.
- HU X., DING Z., CHEN Y., WANG X., DAIL., 2002 — Bioaccumulation of lanthanum and cerium and their effect on the growth of wheat (*triticum aestivum* L.) seedlings. *Chemosphere*, **48**, 6: 621–629.
- ISMAIL S.S., GHODS A., AWADALLAH R., GRASS F., 1995 — Th, U and trace elements determination in Egyptian lake sediments by INAA and laser fluorimetry. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2**: 95–108.
- JANSSEN R.P.T., VERWEIJ W., 2003 — Geochemistry of some rare earth elements in groundwater, Vierlingsbeek, the Netherlands. *Water Research*, **37**, 6: 1320–1350.
- JOHANNESSON K.H., LYONS W.B., 1994 — The rare earth element geochemistry of Mono Lake water and the importance of carbonate complexing. *Limnol. Oceanograph.*, **39**, 5: 1141–1154.
- JOHANNESSON K.H., LYONS W.B., 1995 — Rare earth element geochemistry of Colour Lake, an acidic freshwater lake on Axel Heiberg Island, Northwest Territories, Canada. *Chem. Geol.*, **119**, 1–4: 209–223.
- JOHANNESSON K.H., FARNHAM I.M., GUO C., STETZENBACH K.J., 1999 — Rare earth element fractionation and concentration variations along a groundwater flow path within a shallow, basin-fill aquifer, southern Nevada, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 18: 2697–2708.
- JOHANNESSON K.H., ZHOU X., GUO C., STETZENBACH K.J., HODGE V.F., 2000 — Origin of rare earth element signatures in groundwaters of circumneutral pH from southern Nevada and eastern California, USA. *Chem. Geol.*, **164**, 3/4: 239–257.
- KABATA-PENDIAS A., MUKHERJEE A.B., 2007 — Trace elements from soil to human: 133–141. Springer.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H., 1999 — Biogeochemia pierwiastków śladowych: 205–211. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa.
- LEV S.M., MCLENNAN S.M., HANSON G.N., 1999 — Mineralogic controls on REE mobility during black-shale diagenesis. *J. Sedim. Res.*, **69**, 5: 1071–1082.
- LINDELL M., BREMLE G., BROBERG O., LARSSON P., 2001 — Monitoring of persistent organic pollutants (POPs): examples from lake Vänern, Sweden. *Ambio*, **30**, 8: 545–551.
- LINDESTROM M., 2001 — Mercury in sediment and fish communities of lake Vanern, Sweden: recovery from contamination. *Ambio*, **30**, 8: 538–544.
- LIS J., PASIECZNA A., 1995 — Atlas geochemiczny Polski 1:2 500 000. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- MCLENNAN S.M., 1989 — Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. *W: Geochemistry and mineralogy of rare earth elements* (red. B.R. Lipin, G.A. McKay). *Rev. Mineral.*, **21**: 169–195.
- MCLENNAN S.M., TAYLOR S.R., ERIKSSON K.A., 1983 — Geochemistry of Archean shales from the Pilbara Supergroup, Western Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**: 1211–1222.
- MERTEN D., KOTHE E., BUCHEL G., 2004 — Studies on microbial heavy metal retention from uranium mine drainage water with special emphasis on rare earth elements. *Mine Water and the Environment*, **23**: 34–43.
- NAKAMURA N., 1974 — Determination of REE, Ba, Fe, Mg, Na and K in carbonaceous and ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**: 287–308.
- NORTON S.A., HESS C.T., DAVIS R.B., 1981 — Rates of accumulation of heavy metals in pre- and post-European sediments in New England lakes. *W: Atmospheric pollutants in natural waters* (red. S.J. Eisenreich): 409–421. Ann Arbor Science Publisher, Inc.
- PETERSEN R.R., 1975 — A palaeolimnological study of the eutrophication of Lake Erie. International Association of Theoretical and Applied Limnology, Proceedings Congress in Canada 1975, vol. 19, part 8: 2274–228.
- RYKA W., MALISZEWSKA A., 1991 — Słownik petrograficzny. Wyd. Geol., Warszawa.
- SHOLKOVITZ E.R., LANDING W.M., LEWIS B.L., 1994 — Ocean particle chemistry: The fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**: 1567.
- VOLOKH A.A., GORBUNOV A.V., GUONDORINA S.F., REVICH B.A., FRONTASYEVA M.V., CHEN S.P., 1990 — Phosphorus fertilizer production as a source of rare earth elements pollution of the environment. *Sci. Total Environ.*, **95**: 141–148.
- WORRALL F., PEARSON D.G., 2001 — Water-rock interaction in an acidic mine discharge as indicated by rare earth element patterns. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, 18: 3027–3040.
- ZACHMANN D.W., VAN DER VEEN A., MÜLLER S., 2004 — Distribution of phosphorus and heavy metals in the sediments of Lake Arendsee (Altmark, Germany). *Studia Quaternaria*, **21**: 179–185.
- ZHANG S., SHAN X., 2001 — Speciation of rare earth elements in soil and accumulation by wheat with rare earth fertilizer application. *Environ. Pollut.*, **112**, 3: 395–405.
- ZHU Z.Z., LIU C.Q., WANG Z.L., LI J., ZHOU Z.H., 2005 — Inorganic speciation of rare earth elements in Chaohu Lake and Longganhu Lake, East China. *J. Rare Earth*, **23**, 60: 768–772.

## SUMMARY

Sixty sediment samples were collected from 30 glacial lakes of Pomerania, Wielkopolska-Kujawy and Warmia-Masuria Lakelands. Two samples were taken from each lake: one from the littoral and one from the profundal zone. The lakes developed on homogeneous glacial deposits: highly permeable sands and gravels or low-permeable tills and clays.

The influence of the lake basin lithology and sedimentation zone on the contents of the elements in sediment was investigated. The samples were digested in Aqua Regia and analysed by ICP-MS technique for REE contents (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Ba, Co, Cs, Ga, Hf, Nb, Rb, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Zr, Y, Cu, Pb, Zn, Ni, As,

Cd and Hg contents were determined by ICP-OES methods. The sediments of the profundal zone show higher contents of heavy metals, but lower contents of rare earth elements in relation to the sediments of the littoral zone. The sediments from the lakes located on the low-permeable glacial sediments are more abundant in heavy metals and REE in relation to the sediments from the lakes located on highly permeable glacial sediments. Distribution of the trace elements in the lake sediments is strongly dependent on the type of geological formations on which the lake is developed and on

the sedimentation zone of the lake. Heavy metals preferentially accumulate in the sediments of the deepest zone of the lake. It is promoted by a reductive environment, high organic matter content and the presence of clay minerals. Rare earth elements are more abundant in the sediments of the littoral zone. It seems that the major control on the REE concentration is the content of clastic material (allogenic minerals, probably monazite and zircon). This material comes from the erosion of rocks, which form the immediate catchment area of the lake.