

Lantan i cer w glebach Polski

Paweł Kwecko¹



Lanthanum and cerium in soils of Poland. Prz. Geol, 60: 490–495.

Abstract. The paper presents basic spatial analysis of lanthanum and cerium distribution in Polish soils. Attempts are made to determine the geochemical background and range and intensity of enrichment and anomalies of La and Ce content in top (0–0.2 m) and bottom (0.5–2 m) soils. These data are presented in the form of two color maps of polygons with basic statistical information. The text part describes the main areas of enrichment and attempts to indicate the source of these values.

Keywords: lanthanum, cerium, REE, soils, Poland

Lantan i cer należą do grupy 14 pierwiastków o liczbach atomowych od 58 (Ce) do 71 (Lu), określanej jako lantanowce. Lantan formalnie należy do grupy skandowców, lecz ze względu na cechy fizyczno-chemiczne bliższe lantanowcom zwyczajowo jest do nich zaliczany, a nawet nadaje nazwę całej grupie. Zgodnie z nomenklaturą Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) lantanowce (wraz z La) oraz skand i itr określane są jako pierwiastki ziem rzadkich – REE (*Rare Earth Elements*).

Stosowane są różne systemy podziału REE. Najczęściej spotykany jest podział na grupę cerową (od La i Ce do Gd) i itrową (od Tb do Lu + Y) lub podział na lekkie pierwiastki ziem rzadkich LREE (od La i Ce do Sm) i ciężkie pierwiastki ziem rzadkich HREE (od Eu do Lu + Y).

Wbrew nazwie, rozpowszechnienie pierwiastków ziem rzadkich jest znaczne (wagowo stanowią około 0,018% skorupy ziemskiej) i większe niż na przykład cynku lub miedzi (Charewicz, 1990). Oszacowane przez różnych autorów zawartości La i Ce w skorupie ziemskiej znacznie się różnią (tab. 1), ale można przyjąć, że średnio jest to około 26 mg/kg lantanu i 54 mg/kg ceru.

REE występują w przyrodzie w stanie dużego i nierównomiernego rozproszenia, głównie w utworach magmowych i pomagmowych. Tworzą zarówno własne minerały, jak i domieszki w minerałach innych pierwiastków. Generalnie wchodzi w skład minerałów rzadko występujących w przyrodzie, bardzo trwałych i odpornych na wietrzenie. Znanych jest około 200 minerałów zawierających powyżej 0,01% lantanowców (Charewicz, 1990), a tylko pięć ma

praktyczne zastosowanie. Do najważniejszych (o znaczeniu surowcowym) należą: monacyt – $(\text{Ce,La})\text{PO}_4$ i bastnaezyt – $(\text{Ce})\text{CO}_3\text{F}$ wraz z parisytem – $(\text{Ce,La})_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$, stanowiąc większość zasobów i dostarczając łącznie 85% produkcji światowej. Lokalne znaczenie (głównie jako źródło LREE) ma łoparyt – $(\text{Ce, Na, Ca})_2(\text{Ti, Nb})_2\text{O}_6$, natomiast ksenotym – YPO_4 pomimo niewielkiego udziału w produkcji (1 %) stanowi istotne źródło itru i „drogich” HREE. Należy wspomnieć o specyficznej kopalinie jaką są zwietrzliny ilaste w południowych Chinach (zawierające około 0,1% REO – *Rare Earth Oxides* w formie absorpcyjnej) oraz o ubocznym pozyskiwaniu REE przy przetwarzaniu chemicznym rud apatytowych, pirochlorowych, brannerytowych i fosforytów (Paulo, 1999). Rudy związane z bastnaezytem wydobywane są zaledwie w kilku kopalniach na świecie, gdy zawierają 1,5–6% tlenków REE, a rudy kompleksowe Ti-Zr(-REE) w dużej ilości kopalń piasków plażowych, gdy zawierają 0,03–1% monacytu (Paulo, 1999; Orris & Grauch, 2002).

W Polsce pomimo poszukiwań (Kubicki & Ryka, 1984; Charewicz, 1990; Paulo, 1993) nie znaleziono złóż pierwiastków ziem rzadkich (Paulo, 1999). W środowiskach powierzchniowych Polski (w tym w glebach) zawartości lantanu i ceru (jak i pozostałych REE) nie były dotychczas szerzej rozpoznane, także z uwagi na ograniczone możliwości analityczne. Posiadając konkretne zawartości tych pierwiastków brak jest poziomu odniesienia – naturalnego tła geochemicznego, co uniemożliwia ocenę, czy jest to

Tab. 1. Zawartości lantanu i ceru w skałach skorupy ziemskiej i glebach świata (mg/kg)

Table 1. Lanthanum and cerium content in Earth crust rocks and soils (mg/kg)

	Skały skorupy ziemskiej <i>Earth crust rocks</i>					Gleby świata <i>Earth soils</i>
	Brzyska 1987	Kowalczyk, Mazanek 1989	Pałasz, Czekaj 2000	Rudnick, Gao 2003	Cordier, Hedrick 2010	Kabata-Pendias, Pendias 1999
La	18	18	32	31	30	26
Ce	46	46	68	63	50	49

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

zawartość przeciętna (w granicach tła) czy podwyższona (anomalia) danego pierwiastka.

Wyjątek stanowi rozkład itru, zwyczajowo dołączanego do grupy HREE. Na podstawie analiz 10 840 próbek gleb powierzchniowych z terenu Polski określono jego zawartość w granicach $0,5\text{--}62\text{ mg/kg}$; mediana 2 mg/kg (Lis & Pasieczna, 1995).

METODYKA BADAŃ

Podejmując próbę analizy rozkładu zawartości lantanu i ceru w glebach z terenu Polski wykorzystano wyniki pracy zespołu geochemików europejskich (w tym także PIG-PIB), zrzeszonych w EuroGeoSurveys (EGS), używane w trakcie realizacji projektów:

- FOREGS – *Geochemical Mapping (Forum of European Geological Surveys)*;
- GEMAS (*Geochemical Mapping of Agricultural Soils and Grazing Lands in Europe*).

Efektom projektu FOREGS jest dwutomowy „Atlas Geochemiczny Europy” (Salminen, 2005; De Vos & Tarvainen, 2006), zawierający podstawową charakterystykę geochemiczną gleb, wód powierzchniowych i osadów strumieniowych na terenie całego kontynentu. Opróbowanie w ramach tego projektu prowadzono w systemie zlewni. Na terenie całej Europy wyznaczano komórki o rozmiarach 160 x 160 km, a w obrębie każdej komórki wybierano po 5 zlewni (o powierzchni 1000–6000 km²), z których w okresie letnim 1999 r. pobierano próbki wód powierzchniowych, osadów strumieniowych, gleb powierzchniowych (*top soil*), poziomu glebowego C (*bottom soil*) oraz humusu. Z terenu Polski zebrano po 56 próbek gleb powierzchniowych (0,0–0,25 m) i podglebia (0,5–2 m) (Pasieczna, 2003).

Realizując projekt GEMAS przeprowadzono opróbowanie z regularną gęstością 1 próbka/2500 km² na terenie całej Europy. W granicach Polski w sezonie letnim 2008 r., wyznaczono 129 obszarów (poligony 50 x 50 km), w obrębie których pobierano po dwie próbki gleby:

- z pola uprawnego (Ap), z głębokości 0–0,2 m;
- z łąki lub pastwiska (Gr), z głębokości 0–0,1 m (Pasieczna & Kwecko 2010).

Dla projektu FOREGS oznaczenia zawartości REE w 56 próbkach gleb (o frakcji <math><2\text{ mm}</math>) wykonano metodą ICP-MS (po mineralizacji HF+HClO₄) w laboratorium Służby Geologicznej Finlandii. W ramach projektu GEMAS analizy 258 próbek gleb (o frakcji <math><2\text{ mm}</math>) przeprowadzono także metodą ICP-MS (po roztwarzaniu w wodzie królewskiej) w laboratorium ACME w Kanadzie.

Podejmując próbę oszacowania zawartości lantanu i ceru w glebach powierzchniowych Polski, dla przedziału głębokościowego 0,0–0,2 m, połączono wyniki projektów FOREGS i GEMAS (tab. 2.). Dla danych z projektu GEMAS dodatkowo zastosowano uśrednienie zawartości pierwiastków z pól uprawnych i łąk jednego poligonu (w większości przypadków odległość pomiędzy tymi punktami wynosiła maksymalnie kilkaset metrów). W ten sposób uzyskano zbiór 185 punktów o uśrednionych zawartościach lantanu i ceru w glebach dla głębokości 0,0–0,2 m (ryc. 1). Mapy zawartości lantanu i ceru w podglebiu (poziom glebowy C) zostały wykonane wyłącznie na podstawie analiz projektu FOREGS (Pasieczna, 2003).

Analizując prezentowany rozkład przestrzenny La i Ce, należy uwzględnić możliwość nieco odmiennych zawartości obydwu pierwiastków, wynikających z zastosowania różnych metod mineralizacji próbek dla projektu FOREGS (HF+HClO₄) i GEMAS (woda królewska). Wyniki analiz lantanu i ceru w materiałach odniesienia wykazały różnice zawartości rzędu kilku procent po różnych rozkładach kwasowych (Pretorius i in., 2005).

Mając na uwadze ten fakt, tworząc kartograficzny obraz stosunkowo szerokiego zakresu zawartości pierwiastków i biorąc pod uwagę zainteresowanie ich największymi zawartościami, zdecydowano się tę różnicę pominać – przyjmując jej mały wpływ na ogólny obraz.

Dodatkowym problemem jest nierównomierna gęstość położenia punktów opróbowania, która zniekształca rzeczywisty rozkład przestrzennej dystrybucji zawartości ozna-

Tab. 2. Zawartości lantanu i ceru w glebach Europy i Polski (mg/kg)

Table 2. Lanthanum and cerium content in Europe and Poland soils (mg/kg)

Projekt Project	FOREGS				GEMAS		FOREGS + GEMAS
	Europa Europe		Polska Poland		Polska Poland		Polska Poland
Pierwiastek Element	Gleby powierzchniowe <i>Top soils</i> 0,0–0,25 m	Gleby poziomu C <i>Bottom soils</i> 0,5–2 m	Gleby powierzchniowe <i>Top soils</i> 0,0–0,25 m	Gleby poziomu C <i>Bottom soils</i> 0,5–2 m	Gleby pól uprawnych <i>Arable soils</i> 0,0–0,2 m	Gleby łąk <i>Grazing soils</i> 0,0–0,1 m	Gleby powierzchniowe <i>Top soils</i> 0,0–0,2 m
	n=843	n=790	n=56	n=56	n=129	n=129	n=185
min. – max./mediana min. – max./median							
La* [mg/kg]	1,1–143 23,5	0,78–155 25,6	2,72–34,6 9,57	2,2–35 15,9	1,3–18,8 7,2	1,8–20,7 7,8	1,3–34,6 8,6
Ce* [mg/kg]	2,45–267 48,2	1,04–79 53,7	5,47–72,2 19,65	4,22–74 32,85	2,2–40,1 14,3	3,6–44,9 15,6	2,2–72,2 17,7

*Granice oznaczalności (DL): FOREGS – La 0,1 mg/kg; Ce 0,15 mg/kg; GEMAS – La 0,5 mg/kg; Ce 0,1 mg/kg.

*Detection Limit: FOREGS – La 0,1 mg/kg; Ce 0,15 mg/kg; GEMAS – La 0,5 mg/kg; Ce 0,1 mg/kg.

czanych pierwiastków. Jednak dla celów mapy wskazującej zaledwie tendencje, w skali przeglądowej (z gęstością: 1 informacja na maksymalnie 2500 km²), także to zniekształcenie pominięto.

Dla poziomu glebowego C, pomimo niedostatecznej ilości próbek (tylko 56 – projekt FOREGS) oraz ich nierównomiernego rozmieszczenia, zdecydowano o prezentacji wyników w postaci mapy izolinowej (wraz z podaniem zawartości lantanu i ceru w odpowiednich punktach), głównie w celu poglądowym (ryc. 2), a także ewentualnej korelacji z tendencjami stwierdzonymi w warstwie powierzchniowej gleb w granicach Polski.

Wszystkie mapy izolinowe wykonano stosując metodę ważonych odwrotności odległości (IDW – *Inverse Distance Weighted*), uznając ją za najbardziej odpowiednią ze względu na:

- szacowanie wartości na podstawie średniej ważonej otaczających wartość w danym punkcie,
- uwzględnienie wpływu wartości w punkcie na jego otoczenie i zmniejszanie wpływu wraz z odległością,
- brak ekstrapolacji (poniżej lub powyżej otaczających wartości),
- uwydatnienie tendencji trendów i anomalii.

DYSKUSJA WYNIKÓW

W opracowanych mapach zawartości lantanu i ceru w glebach powierzchniowych Polski na podstawie 185 próbek z projektów FOREGS i GEMAS (ryc. 1) oraz dodatkowo w glebach poziomu C na podstawie 56 próbek tylko z projektu FOREGS (ryc. 2) podjęto próbę oszacowania tła geochemicznego tych pierwiastków i ich anomalii.

Dla gleb powierzchniowych (0,0–0,2 m) wartości median wynoszą odpowiednio 8,6 mg/kg dla lantanu i 17,7 mg/kg dla ceru. Wyznaczając zakres tła geochemicznego dla obu pierwiastków, jako jego górną wartość przyjęto 90 percentyl (wartość graniczną dla 90% analizowanych próbek). Wyniósł on dla lantanu – 16,0 mg/kg, a dla ceru – 32,3 mg/kg. W granicach od 90 do 95 percentyla mamy do czynienia z wartościami zwiększonymi – do 17,5 mg/kg dla lantanu i 36,4 mg/kg dla ceru. Powyżej tych wartości do 21,4 mg/kg dla La i 44,0 mg/kg Ce (do 97 percentyla) można mówić o wzbogaceniu, natomiast zawartości powyżej 97 percentyla stanowią wartości anomalne (ryc. 1).

Gleby o zawartości obu pierwiastków powyżej tła geochemicznego (>16,0 mg/kg lantanu oraz >32,3 mg/kg ceru) tworzą stosunkowo wąski pas wzdłuż południowej granicy kraju: od Sudetów, poprzez Górny Śląsk, aż po Karpaty. Obszar ten stanowi południową prowincję geochemiczną, charakteryzującą się większymi zawartościami wielu pierwiastków w glebach w porównaniu z prowincją północną – pozostałą częścią kraju (Lis & Pasieczna, 1995). Począwszy od zachodu w obrębie prowincji południowej można wyróżnić cztery obszary anomalnych zawartości lantanu i ceru.

Centrum najbardziej zachodniej anomalii położone jest około 6 km na południe od Jawora i obejmuje obszar na pograniczu: Równiny Chojnowskiej (Nizina Śląsko-Łużycka), Wzgórz Strzegomskich i Obniżenia Podsudeckiego (Pogórze Sudeckie) z jednej strony, a Pogórze Wałbrzyjskiego oraz Kaczawskiego (Pogórze Zachodniosudeckie) z drugiej (Kondracki, 2000). Maksymalne zawartości lanta-

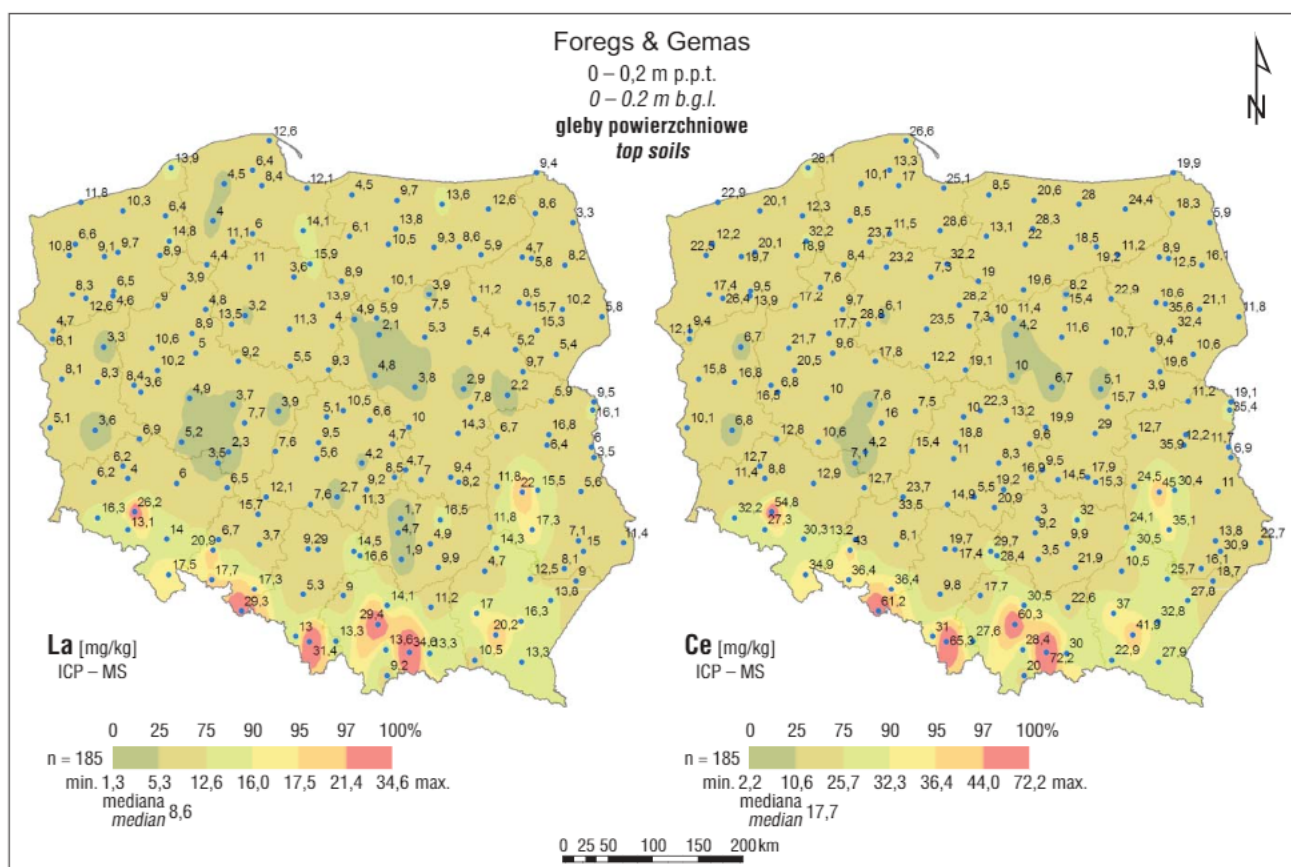
nu (26,2 mg/kg) i ceru (54,8 mg/kg) występują w glebach wykształconych na utworach czwartorzędowych zlodowacenia Odry (glinach zwałowych i ich zwietrzelinach oraz piaskach i żwirach lodowcowych). W bezpośrednim otoczeniu anomalii głównymi skałami macierzystymi gleb są metamorficzne i magmowe skały paleozoiczne. Są to monzogranity – granodioryty i granity karbonu, zieleńce, łupki zieleńcowe i amfibolity ordowiku-dewonu oraz fyllity łupki ilaste i krzemionkowe, wapienie, kwarcyty, diabazy, keratofiry i zieleńce (ordowik-karbon) (Marks i in., 2006).

W tym samym obszarze w glebach poziomu C zawartość lantanu dochodzi do 30,7 mg/kg, a ceru do 60,1 mg/kg (ryc. 2). Zwiększenie zawartości obu pierwiastków w dół profilu pionowego gleby sugeruje ich naturalne źródło – pochodzenie ze skały macierzystej. Biorąc pod uwagę brak dokładnych informacji na temat miąższości, stopnia zwietrzenia i pozycji utworów czwartorzędu na skałach starszego podłoża oraz że dominującymi skałami macierzystymi w obszarze anomalii są przede wszystkim paleozoiczne skały magmowe i metamorficzne (zasobne w REE) wydaje się, że źródło anomalii należy wiązać raczej ze skałami paleozoicznymi.

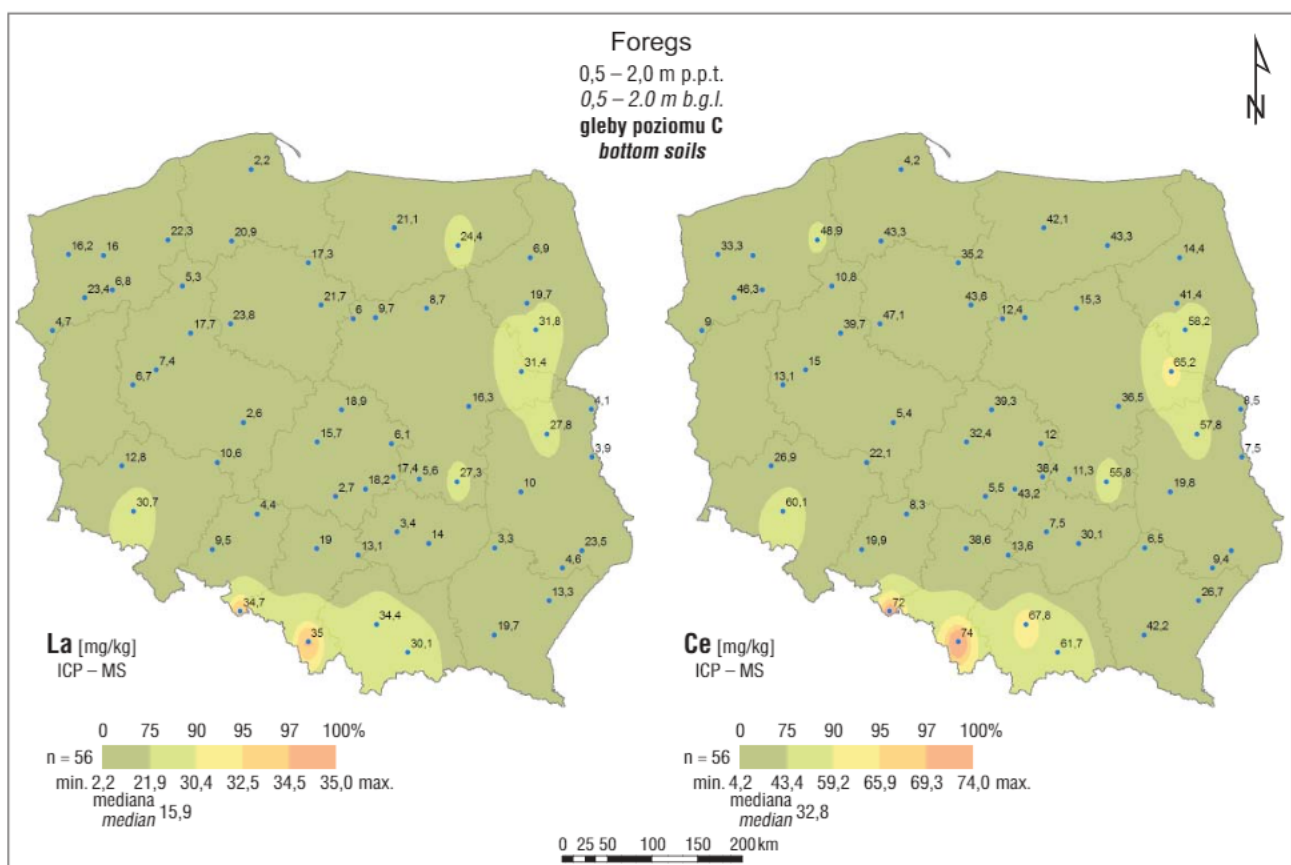
Kolejna anomalia lantanu i ceru położona jest kilka kilometrów na wschód od Kłodzka. Od okolic Zbiornika Otmuchowskiego kontynuuje się ona na wschód i południowy wschód wzdłuż granicy państwa przez Prudnik i Głubczyce, aż do okolic Kietrza. Ten stosunkowo rozległy obszar, począwszy od zachodu, znajduje się w obrębie Gór Złotych i Masywu Śnieżnika oraz Gór Opawskich (Sudetów Wschodnich), następnie obejmuje większą część Przedgórze Paczkowskiego (Przedgórze Sudeckie), praktycznie cały Płaskowyż Głubczycki oraz południowo-zachodnie fragmenty Równiny Niemodlińskiej, środkowy i wschodni obszar Doliny Nysy Kłodzkiej oraz południowy i południowo-wschodni Równiny Grodkowskiej (Kondracki, 2000). Generalnie skałami macierzystymi dla gleb tego obszaru są czwartorzędowe lessy. Jedynie dla okolic Więcmierzyc nad Nysą Kłodzką są to piaski, żwiry i mułki rzeczne (o maksymalnym wzbogaceniu w lantan – 20,9 mg/kg i cer – 43 mg/kg).

W zachodniej części omawianego obszaru (Kłodzko – Góry Złote i Śnieżnik) wartości maksymalne lantanu (17,5 mg/kg) i ceru (34,9 mg/kg) należą do podwyższonych. Natomiast zawartości anomalne (29,3 mg/kg lantanu oraz 61,2 mg/kg ceru) występują na południowo-wschodnim krańcu: około 8 km na południowy zachód od Kietrza (okolice Ludmierzyc) i jest to centrum tej anomalii (ryc. 1). Ten rozkład jest podobny dla gleb poziomu C, gdzie zawartości lantanu (34,7 mg/kg) i ceru (72 mg/kg) należą do anomalnych (ryc. 2). Wzrost zawartości w głąb profilu pionowego wskazuje na ścisły związek chemizmu gleb z utworami lessowymi i sugeruje zasobność lessów w te pierwiastki.

Następnym (w kierunku wschodnim) jest rejon na zachód od Szczyrku. Zawartości podwyższone obejmują głównie Beskid Śląski oraz zachodnią część Kotliny Żywieckiej i środkową część Pogórze Śląskiego (Kondracki, 2000). Skałami macierzystymi gleb tego obszaru są górnokredowe utwory fliszowe serii śląskiej Karpat Zewnętrznych, reprezentowane głównie przez piaskowce, ilowce, margle i zlepieńce (Marks i in. 2006). Maksimum anomalnej zawartości lantanu wynosi tu 31,4 mg/kg, a ceru 65,3 mg/kg



Ryc. 1. Zawartość lantanu i ceru w glebach powierzchniowych (0–0,2 m)
Fig. 1. Lanthanum and cerium content (mg/kg) in top soils (0–0,2 m)



Ryc. 2. Zawartość lantanu i ceru w glebach poziomu C (0,5–2,0 m)
Fig. 2. Lanthanum and cerium content (mg/kg) in bottom soils (0,5–2,0 m)

(ryc.1). W glebach poziomu C zawartości lantanu i ceru wynoszą odpowiednio: 35 mg/kg i 74 mg/kg (ryc.2). Znacznie większe zawartości pierwiastków w glebach poziomu C wyraźnie wskazują na źródło obu pierwiastków w skałach podłoża – utworach fliszowych serii śląskiej.

Ostatni obszar anomalnych zawartości lantanu i ceru w południowej części kraju ma przebieg południkowy – od granicy państwa w obszarze Szczawnica–Piwniczna, poprzez rejon Nowego Sącza (okolice miejscowości Świdnik), sięgając kilkanaście kilometrów na północ od linii Limanowa–Jezioro Rożnowskie. Teren ten obejmuje zachodni Beskid Sądecki, centralną i zachodnią Kotlinę Sądecką oraz wschodni fragment Beskidu Wyspowego oraz niewielki (zachodni) fragment Pogórza Rożnowskiego (Kondracki, 2000).

W części północnej tej anomalii maksymalne zawartości lantanu i ceru stwierdzono na północ od Zbiornika Dobczyckiego w okolicy Zakliczyna. Obszar ten położony jest głównie we wschodniej części Pogórza Wielickiego i zachodniej Pogórza Wiśnickiego. W jego granice wchodzi także niewielkie fragmenty północno-zachodniego Beskidu Wyspowego i wschodniej części Bramy Krakowskiej – Rowu Skawińskiego (Kondracki, 2000). Generalnie skałami macierzystymi gleb tego obszaru są fliszowe utwory Karpat Zewnętrznych serii śląskiej i skolskiej. W części południowej są to głównie paleogene: piaskowce, łupki, zlepieńce, margle i iłowce oraz mułowce (cocen-oligocen) serii śląskiej; natomiast w części północnej dominują górnokredowe: piaskowce, iłowce, margle i zlepieńce serii skolskiej (Poprawa & Nemčok, 1989).

W północnej części analizowanego obszaru anomalna zawartość lantanu osiąga 29,4 mg/kg, a ceru – 60,3 mg/kg i wraz z głębokością zawartości te wzrastają (odpowiednio do 34,4 mg/kg oraz 67,8 mg/kg). Źródłem obydwu pierwiastków są przypuszczalnie skały macierzyste – czwartorzędowe utwory lessopodobne. Mają one stosunkowo niewielkie, „wyspowe” rozprzestrzenienie i otoczone są dominującymi piaskowcami, iłowcami, marglami i zlepieńcami serii skolskiej. Bez szczegółowych badań trudno jest jednoznacznie wskazać źródło pochodzenia lantanu i ceru oraz oszacować (ewentualny) wpływ fliszowych skał serii skolskiej na zawartości obu pierwiastków w glebach.

W części południowej obszaru anomalii zawartość lantanu wynosi 34,6 mg/kg, a ceru 72,2 mg/kg, stanowiąc wartości maksymalne dla gleb Polski. Natomiast w glebach poziomu C zawartość lantanu (30,1 mg/kg) nie przekracza górnej granicy tła, a zawartość ceru (61,7 mg/kg) przekracza tę wartość nieznacznie (ryc. 2). Mając na uwadze fakt dominacji w podłożu utworów fliszowych serii śląskiej oraz obserwując wyraźny spadek zawartości obydwu pierwiastków w profilu pionowym można zakładać, że anomalne zawartości w glebach powierzchniowych są wynikiem koncentracji spowodowanej procesami hipergenezy (rozdrobienie, selektywne wietrzenie, procesy glebotwórcze) lub dostarczeniem materiału allochtonicznego. Obie hipotezy nie są przekonywujące, a wiązanie anomalnych wzbogaceń z fliszowymi skałami serii śląskiej nie znajduje potwierdzenia.

Poza obszarami anomalnymi, jeszcze bardziej na wschód (wzdłuż południowo-wschodniej granicy Polski), znajdują się trzy obszary podwyższonych (pomiędzy 90 a 95 procentylem) zawartości analizowanych pierwiastków.

Dla dwóch południowych terenów wzbogacenie dotyczy gleb powierzchniowych, natomiast dla obszaru północnego wzbogacenie występuje w poziomie glebowym C.

Najbardziej południowy obszar obejmuje Pogórze Strzyżowskie, zachodnie Pogórze Dynowskie oraz centralną część Kotliny Jasielsko-Krośnieńskiej (Kondracki, 2000). Maksymalne zawartości (20,2 mg/kg lantanu i 41,9 mg/kg ceru) stwierdzono w glebach powierzchniowych położonych około 10 km na północny-wschód od Krosna (okolice Woli Jasieniickiej). W glebach poziomu C zawartości lantanu i ceru są zbliżone i wynoszą odpowiednio: 19,7 mg/kg oraz 42,2 mg/kg (dla poziomu C są to wartości nie przekraczające granicy tła). Dla tego obszaru skałami macierzystymi są głównie: iłowce, mułowce, piaskowce, zlepieńce i margle serii śląskiej oraz skolskiej – prawdopodobnie te utwory fliszowe stanowią źródło analizowanych pierwiastków.

Bardziej północny obszar obejmuje centralny fragment południowego Płaskowyżu Nałęczowskiego oraz wschodnią Równinę Bełżycką, następnie przebiega szerokim pasem wzdłuż granicy Wyniosłości Giełczewskiej i Wzniesienia Urzędowskiego (Wyżyny Lubelskiej), sięgając aż po północny obszar Roztocza Zachodniego (Kondracki, 2000). Maksymalne zawartości lantanu i ceru (odpowiednio 22 mg/kg i 45 mg/kg) występują w glebach powierzchniowych zlokalizowanych około 15 km na południowo-zachód od Lublina (okolice Bełżyc). Są one rozwinięte na czwartorzędowych piaskach, żwirach i mułkach rzecznych. Wzbogacenie nie kontynuuje się w glebach poziomu C, gdzie zawartość lantanu wynosi 10 mg/kg, a ceru 19,8 mg/kg. Zwiększone zawartości w glebach powierzchniowych mogą być skutkiem naturalnej koncentracji minerałów ciężkich (zawierających La i Ce) w osadach aluwialnych, pochodzących z obszaru zlewni Krężniczanki. Skałami dominującymi w obszarze zlewni są czwartorzędowe lessy oraz pyły ilaste i piaski pyłowate lessopodobne na marglach, opokach i gezach kredy górnej i paleocenu (Marks i in., 2006). Prawdopodobnie aluwia tych utworów powodują wzbogacenia gleb w La i Ce, a wskazanie czy i w jakim stopniu źródłem tych pierwiastków są skały czwartorzędowe czy kredowe, wymaga dalszych badań.

Odwrotna sytuacja występuje w północnym obszarze podwyższonych zawartości lantanu i ceru około 15 km na wschód od Sokołowa Podlaskiego (okolice wsi Karskie) na Wysoczyźnie Siedleckiej (Kondracki, 2000). W glebach powierzchniowych zawartości obydwu pierwiastków są znacznie poniżej górnej granicy tła, natomiast w glebach poziomu C zawartość lantanu wynosi 31,4 mg/kg, a ceru 65,2 mg/kg – stanowiąc wartości podwyższone (powyżej 90 procentyla). Skałami macierzystymi gleb są tu czwartorzędowe gliny zwałowe i ich zwietrzliny oraz piaski i żwiry lodowcowe (Marks i in., 2006) i zapewne one stanowią źródło wzbogaceń, a zubożenie gleb powierzchniowych może być związane z procesami hipergenicznymi (głównie wietrzeniem i ługowaniem przez wody).

Przedstawiony obraz przestrzennego rozkładu lantanu i ceru w glebach Polski wskazuje na wzbogacenia w te pierwiastki tylko niektórych obszarów kraju. Jest to ściśle związane ze składem chemicznym skał podłoża, generalnie stanowiącym główne źródło tych pierwiastków dla warstw przypowierzchniowych. Przedstawiona interpretacja (stosunkowo niewielkiej bazy danych) tworzy wstępny

model rozkładu przestrzennego tych pierwiastków i należy ją traktować jedynie jako wskazanie tendencji. Rzeczywiste zawartości dotyczą gleb tylko w danych miejscach pobrania próbek, a szczegółowe rozpoznanie obszarów anomalii wymaga dalszych badań. Prezentowane mapy zawartości lantanu i ceru przedstawiają mocno zgeneralizowane tło geochemiczne oraz prezentują główne trendy wartości podwyższonych i anomalnych. Tak istotne zagadnienia, jak skład granulometryczny i odczyn gleb, rola procesów hipergenicnych (ze szczególnym uwzględnieniem procesów glebotwórczych), możliwości bioakumulacji oraz wpływ antropopresji nie zostały uwzględnione w interpretacji rozkładu zawartości analizowanych pierwiastków ze względu na brak danych.

Przedstawioną analizę należy traktować jako wskazówkę i wstępne określenie obszarów badawczych dla dalszych (właściwych) badań dystrybucji pierwiastków ziem rzadkich, a w szczególności lantanu i ceru w glebach Polski. W praktyce, dalsze badania pozwolą na lepsze rozpoznanie geochemiczne środowisk powierzchniowych i mogą wspomóc badania nad stanem środowiska, oceny wpływu czynników antropogenicznych, czy nawet poszukiwania złożowe.

LITERATURA

- BRZYSKA W. 1987 – Lantanowce i aktynowce. WNT Warszawa, s. 170.
- CORDIER D.J., HEDRICK J.B. 2010 – Rare Earths. U.S. Geological Survey. 1–15 http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earth/myb1-2008-raree.pdf.
- CHAREWICZ W. (red.) 1990 – Pierwiastki ziem rzadkich. WNT Warszawa.
- DE VOS W. & TARVAINEN T. (red.) 2006 – Geochemical Atlas of Europe, Part 2. FOREGS Geochemical Atlas of Europe, Part 1: Background Information, Methodology and Maps. Geological Survey of Finland, Espoo, s. 526.
- KABATA-PENDIAS A. & PENDIAS H. 1999 – Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN, Warszawa, s.398.
- KABATA-PENDIAS A. & MUKHEREJEE A.B. 2007 – Trace Elements from Soil to Human. Springer: 1–550.
- KONDRACKI J. 2000 – Geografia regionalna Polski. PWN. Warszawa, s. 444.
- KOWALCZYK J. & MAZANEK CZ. 1989 – Metale ziem rzadkich i ich związki. WNT WARSZAWA, s. 35.
- KUBICKI S. & RYKA W. 1984 – Późnoprekambryjski magmatyzm platformowy i karbonatyty w polskiej części platformy wschodnioeuropejskiej. *Prz. Geol.*, 32: 252–258.
- LIS J. & PASIECZNA A. 1995 – Atlas geochemiczny Polski 1 : 2 500 000. Państw. Inst. Geol. Warszawa.
- MARKS L., BER A., GOGOŁEK W. & PIOTROWSKA K. 2006 – Mapa geologiczna Polski w skali 1 : 500 000, Państw. Inst. Geol. Warszawa. http://ikar2.pgi.gov.pl/ikar_jsv.
- ORRIS G.J. & GRAUCH R.I. 2002 – Rare Earth Elements Mines, Deposits and Occurrences. U.S. Geological Survey Open-File Report 02-189.
- PAŁASZ A. & CZEKAJ P. 2000 – Toxicological and cytophysiological aspects of lanthanides action. *Acta Biochim. Pol.*, 47: 1107–1114.
- PASIECZNA A. 2003 – Baza danych projektu FOREGS z terenu Polski. Arch. Państw. Inst. Geol. Warszawa.
- PASIECZNA A. & KWECKO P. 2010 – Projekt GEMAS – zdjęcie geochemiczne gleb użytkowanych rolniczo w Europie. *Prz. Geol.*, 58: 397–400.
- PAULO A. 1993 – Dlaczego nie należy poszukiwać złóż rud niobu i pierwiastków ziem rzadkich w Polsce. *Prace specjalne PTM*, 3:55–77.
- PAULO A. 1999 – Pierwiastki ziem rzadkich pod koniec XX wieku. *Prz. Geol.*, 47: 34–42.
- POPRAWA D. & NEMČOK J. 1989 – Geological Atlas of the Western Outer Carpathians and their Foreland. Państw. Inst. Geol. Warszawa.
- PRETORIUS W., WEIS D., WILLIAMS G., HANANO D., KIEFFER B. & SCOATES J. 2005 – Complete Trace Elemental Characterisation of granitoid (USGS G-2, GSP-2). Reference Materials by High Resolution Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. Vol. 30 N-1: 39–54. Geostandards and Geoanalytical Research.
- RUDNICK R.L. & GAO S. 2003 – Composition of the continental crust. *Treat. Geochem.*, 3: 1–64.
- SALMINEN R. (red.) 2005 – Geochemical Atlas of Europe, Part 1 – Interpretation of Geochemical Maps, Additional Tables, Figures, Maps, and Related Publications. Geological Survey of Finland, Espoo, s. 692.

Praca wpłynęła do redakcji 17.04.2012 r.

Po recenzji akceptowano do druku 30.07.2012 r.

