

Zawartość antymonu i bizmutu w glebach użytków rolnych Polski

Anna Pasieczna

Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa, Polska

Abstrakt. Celem pracy było oszacowanie zawartości antymonu i bizmutu w powierzchniowej warstwie gleb pól ornych i trwałych użytków zielonych w Polsce oraz ocena możliwego wpływu ilości węgla organicznego i odczynu gleb na zawartość tych pierwiastków.

Do przeglądowych badań geochemicznych pobrano próbki z warstwy ornej z pól (0,0–0,2 m) oraz z warstwy 0–0,1 m z trwałych użytków zielonych z równomierną gęstością 1 próbka/2500 km². Zawartość Sb i Bi analizowano metodą ICP-AES, po rozтворzeniu próbek w wodzie królewskiej. Odczyn gleb oznaczono w CaCl₂, a zawartość TOC metodą wysokotemperaturowego spalania z detekcją IR.

Wyniki analiz wykazały zawartość antymonu w granicach 0,06–1,03 mg·kg⁻¹, a bizmutu 0,03–0,45 mg·kg⁻¹. Stężenia obydwu pierwiastków są wyraźnie mniejsze w glebach północnej części Polski wytworzonych z piaszczystych utworów czwartorzędu w porównaniu z glebami Karpat i Sudetów, rozwiniętych głównie na skałach starszego podłoża. Zakresy wartości stężeń obydwu pierwiastków oraz odczynu w glebach pól uprawnych (3,56–7,33) i trwałych użytków zielonych (3,58–7,51) są zbliżone, natomiast zawartości całkowitego węgla organicznego są znacznie większe w glebach trwałych użytków zielonych (0,53–25,00%) w porównaniu z polami uprawnymi (0,40–4,90%). Brak związku między odczynem i ilością próchnicy a zawartością analizowanych pierwiastków wskazuje na ich kumulację głównie w części mineralnej gleb.

słowa kluczowe: antymon, bizmut, gleby Polski.

WSTĘP

Antymon i bizmut są pierwiastkami o charakterze przejściowym; antymon wykazuje przewagę właściwości metalicznych nad niemetalicznymi, zaś bizmut posiada prawie wyłącznie cechy metaliczne. Razem z arsenem pierwiastki te tworzą grupę sulfofilnych metali kruchych (Polański, Smulikowski, 1969).

Obydwa pierwiastki znajdują coraz większe zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu, a ich rozpraszanie ze

źródeł antropogenicznych może powodować zanieczyszczenie środowiska przyrodniczego.

W glebach zarówno antymon, jak i bizmut wiązane są głównie przez frakcję mineralną, przede wszystkim przez tlenki żelaza (Manaka, 2006), ale też materię organiczną i minerały ilaste (Reimann i in., 2010). Antymon zanieczyszczający gleby może niekorzystnie wpływać na rozwój roślin (Ainsworth i in., 1990; He, Yang, 1999; Hammel i in., 2000; Pan i in., 2010; Anawar i in., 2011), a zdrowiu ludzi i zwierząt zagrażają jego tlenki oraz siarczki zawarte w pyłach przemysłowych, szczególnie na obszarach eksploatacji i przetwarzania rud metali (Paulo, Strzelska-Smakowska, 2000). Przy dużych stężeniach pierwiastek ten może być bardziej toksyczny niż arsen czy ołów (Shtangeeva i in., 2011), a niektóre jego związki mogą być rakotwórcze (Gebel, 1997; Reimann i in., 1998). Bizmut nie jest uznawany za toksyczny, jednak niektóre jego związki, w tym chlorek bizmutu, mogą wpływać niekorzystnie na mikroorganizmy (Lenart, Chmiel, 2012).

Przedstawione badania miały na celu oszacowanie zawartości antymonu i bizmutu w powierzchniowej warstwie gleb pól ornych i trwałych użytków zielonych w Polsce. Badając jednocześnie zawartość węgla organicznego i odczyn gleb, podjęto próbę oceny możliwego wpływu tych parametrów na zawartość analizowanych pierwiastków. Cytowane zawartości Bi i Sb dotyczą masy powietrznie suchej i tak samo wyrażone są wszystkie wartości stężeń w opisywanych badaniach.

ZARYS GEOCHEMII ANTYMONU I BIZMUTU

Antymon odznacza się właściwościami sulfofilnymi i charakterem amfoterycznym w skałach skorupy ziemskiej, gdzie jego średnia zawartość określana jest na 0,1–0,9 mg·kg⁻¹ (Reimann i in., 1998; Paulo, Strzelska-Smakowska, 2000; Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007).

W skałach magmowych zawartość tego pierwiastka jest rzędu 0,1–2 mg·kg⁻¹, a w osadowych skałach ilastych

Autor do korespondencji:

Anna Pasieczna

e-mail: anna.pasieczna@pgi.gov.pl

tel.: +48 22 45 92 443; fax: +48 22 45 92 025

Praca wpłynęła do Redakcji 10 lipca 2012 r.

może osiągać wartość $4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007).

Z uwagi na łatwość migracji antymonu do pomocowych 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). Zawartość antymonu w jego złożach wynosi 2–5%, dochodząc niekiedy do 12%, a rudy należą do formacji: Au-Sb, Hg-Sb, Hg-Sb-W, Cu-Pb-Zn-(Ag-Au) o bardzo urozmaiconym składzie mineralnym (Paulo, Strzelska-Smakowska, 2000).

W środowiskach hipergenicznych antymon cechuje mała ruchliwość i łatwe wiązanie przez tlenki i wodorotlenki żelaza i manganu, materię organiczną oraz minerały ilaste. Najwięcej badań dotyczących oceny zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego antymonem wykonano w obszarach historycznej eksploatacji jego rud i hutnictwa (Gal i in., 2006; Casiot i in., 2007; Anawar i in., 2011; Hiller i in., 2012) oraz w obszarach historycznego górnictwa i hutnictwa rud innych metali (Li, Thornton, 1993; Ettlner i in., 2010). W tych rejonach gleby zawierają do kilku tysięcy $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, a rośliny do kilkuset $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ tego pierwiastka (Hammel i in., 2000; Hiller i in., 2012; Ainsworth i in., 1990).

W glebach nie zanieczyszczonych z różnych regionów świata zawartość antymonu jest rzędu $0,05\text{--}2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Environment..., 2006; Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007), a jego akumulacja ma miejsce przede wszystkim w ich warstwie powierzchniowej (Ainsworth i in., 1990; Reimann i in., 2010).

W powierzchniowej warstwie gleb Europy zawartość antymonu stwierdzono w zakresie $<0,02\text{--}31,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (mediana $0,60 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) (de Vos, Tarvainen, red., 2006), a w glebach użytkowanych rolniczo krajów nadbałtyckich $<0,1\text{--}3,2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Reimann i in., 2003). Tło geochemiczne w glebach Słowacji wynosi $0,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, a zmienność zawiera się w granicach $<0,1\text{--}247 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Čurlík, Šefčík, 1999). W glebach Szwecji i w powierzchniowej warstwie glin Finlandii notowano odpowiednio $0,07\text{--}0,41$ i $<0,2\text{--}0,9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ antymonu (Eriksson, 2001; Koljonen, 1992).

Wzbogacenie gleb antymonem stwierdzono na terenach miast. W glebach miejskich Neapolu notowano $3\text{--}9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ antymonu (Cicchella i in., 2005), a w Berlinie jego przeciętna zawartość (mediana) wynosi $2,70 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Birke, Rauch, 2011), podczas gdy na obrzeżach miast obserwowano zawartości znacznie mniejsze. W próbkach pyłów ulicznych w Buenos Aires zawartość antymonu waha się w granicach od $1,40$ do $20,35 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Smichowski in., 2011), a jego obecność związana jest z emisjami silników samochodowych.

Duże zanieczyszczenie wierzchniej warstwy gleb, gruntów i osadów dennych antymonem wiąże się z eksploatacją i przetwarzaniem jego rud oraz rud złota, miedzi i ołowiu, zawierających różnorodne domieszki minerałów.

We wzbogaceniu w Sb wierzchniej warstwy gleb i gruntów oraz osadów dennych mają też udział pyły ze spalania węgla (Karayigit i in., 2000), eksploatacji złóż rtęci (Plouffe i in., 2004) i emisji spalin samochodowych (Dietl i in., 1996), a dodatkowo źródłem zanieczyszczenia mogą być też ścieki przemysłowe i odpady komunalne (Watanabe i in., 1999) oraz produkcja stopów lutowniczych, 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 (Reimann i in., 1998; Paulo, Strzelska-Smakowska, 2000; Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007).

W niektórych państwach (Dania, Holandia, Kanada) określono dopuszczalne zawartości antymonu w glebach: do $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ w terenach użytkowanych rolniczo i terenach miejskich oraz do $40 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ w obszarach przemysłowych (Swartjes, 1999; Tighe i in., 2005; Environment..., 2006; Canadian..., 2012).

Bizmut jest pierwiastkiem rozproszonym w skałach skorupy ziemskiej. Ocena jego przeciętnej zawartości w litosferze opiera się na nielicznych i bardzo rozbieżnych danych – od $0,002$ do $0,3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Polański, Smulikowski, 1969; Paulo, Strzelska-Smakowska, 2001; Reimann i in., 2003; Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007).

Średnia zawartość bizmutu w skałach kwaśnych oceniana jest na $0,14\text{--}0,66 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ i maleje do $0,014 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ w skałach ultrazasadowych (Fedorcuk, Mincer, 1990; Paulo, Strzelska-Smakowska, 2001). Do skał szczególnie wzbogaconych w bizmut należą riolity ($0,9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) i niektóre granity ($0,27 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) (Lueth, 1999).

W środowiskach hipergenicznych 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 ($0,05\text{--}0,50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), a najmniej zasobne węglany ($0,1\text{--}0,2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Wzbogacenia w bizmut notowano w niektórych węglach – do $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, boksytach – do $2,15 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ oraz w łupkach miedzionośnych i apatytach – do $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Fedorcuk, 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 ($(\text{BiO})_2\text{CO}_3$) i ochra bizmutowa (Bi_2O_3).

Zawartość tego pierwiastka w glebach świata jest rzędu $0,04\text{--}1,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, a w pobliżu hut miedzi i w rejonach eksploatacji złóż metali może dochodzić do kilkuset $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

(Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007). Poza tymi źródłami zanieczyszczenia gleb bizmutem występują w rejonach intensywnego nawożenia nawozami mineralnymi, osadami pościekowymi i ściekami bogatymi w fosforany (Senesi i in., 1999). Bizmut dostaje się też do gleb wraz z pyłami z rejonów eksploatacji rud i hutnictwa metali, z pyłami ze spalania węgla i odpadów oraz z zakładów chemicznych.

Tło geochemiczne bizmutu w glebach Europy jest mniejsze od $0,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (de Vos, Tarvainen, 2006). Gleby użytków rolnych krajów nadbałtyckich zawierają przeciętnie $0,069 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ bizmutu; od $0,057 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ na Białorusi do $0,111 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ w Szwecji (Reimann i in., 2003), a w rejonie półwyspu Kola $0,031 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Reimann i in., 1998). W glebach Saksonii stwierdzano przeciętnie zawartość $0,10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, a anomalie (do $24 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) występują w Górach Kruszcowych (Rank i in., 1999). W glebach Słowacji tło geochemiczne bizmutu wynosi $0,3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, zaś anomalie (do $37,2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) obserwowano w rejonie wydobywania kruszców Spiszu i na terenie wystąpień skał wulkanicznych w centralnej części kraju (Čurlik, Šefčík, 1999). Z analizy przestrzennego rozmieszczenia wartości stężeń tego pierwiastka w poziomach glebowych A i C w Słowacji wynika, że huty metali i elektrociepłownie opalane węglem są tam głównym antropogenicznym źródłem zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego tym metalem.

Ważnym 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, magnesy, barwniki dla przemysłu kosmetycznego i stosujących go jako katalizator w procesach polimeryzacji (Leonard i in., 2002; de Vos, Tarvainen, 2006; Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007; Yang, Sun, 2007). Bizmut jako metal mniej toksyczny od ołowiu zastępuje go w urządzeniach wykorzystywanych w procesach przetwarzania żywności.

METODYKA

Przedmiotem badań były gleby z pól ornych i trwałych użytków zielonych z obszaru całej Polski (270 próbek). Pobieranie materiału glebowego przeprowadzono z regularną gęstością 1 próbka/2500 km^2 (rys. 1). Glebę pobierano z warstwy ornej z pól (0,0–0,2 m) oraz z warstwy 0–0,1 m z trwałych użytków zielonych, wytyczając w wyznaczonym miejscu kwadrat o bokach 10 m x 10 m. Z czterech naroży oraz środka kwadratu pobierano jednostkowe próbki gleby (każda po ok. 0,5 kg), które następnie łączono, a całość uśredniano przez wymieszanie.

W 12 miejscach pobrano próbki kontrolne (duplikaty) z tych samych kwadratów, z których pobierano próbki podstawowe. Zmianie ulegały miejsca pobierania jednost-

kowych próbek gleby (naroża i środek teoretycznego kwadratu przesuwano o 1–2 m).

Analizy zawartości antymonu i bizmutu oraz węgla organicznego i badania odczynu gleb wykonano w ramach projektu GEMAS (*Geochemical Mapping of Agricultural Soils and Grazing Lands in Europe*) realizowanego przez *EuroGeoSurveys* (Pasieczna, Kwecko, 2010). Po wysuszeniu glebę przesiano przez nylonowe sito o średnicy oczek $<2 \text{ mm}$. Oznaczenia antymonu i bizmutu wykonano w ACME Analytical Laboratories (Vancouver) w Kanadzie. Probki roztwarzano w wodzie królewskiej, a analizy wykonano metodą ICP-AES. 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; Reimann i in., 2003, Salminen red., 2005; de Vos, Tarvainen red., 2006; NGU Report, 2009). Dodatkowe badania obejmowały oznaczenia pH gleb (CaCl_2) oraz zawartości całkowitego węgla organicznego (TOC) metodą IR po wysokotemperaturowym spalaniu.

Poprawność wykonywanych oznaczeń chemicznych sprawdzano poprzez analizę 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 standardów kontrolnych projektu GEMAS (sporządzonych oddzielnie dla gleb z pól i gleb trwałych użytków zielonych). Standardy kontrolne projektu GEMAS poddano badaniom w kilkunastu laboratoriach służb geologicznych krajów europejskich przed ich włączeniem do serii analitycznych (co 20. próbka). Współczynnik wariacji oznaczeń bizmutu dla gleb z pól wynosił 6%, a dla gleb trwałych użytków zielonych – 9%; zaś dla antymonu odpowiednio 13% i 11%. Szczegółową kontrolę jakości analiz projektu GEMAS zawarto w opracowaniu NGU Report, 2009.

Dane geochemiczne przedstawiono w formie połączenia map punktowych (które obrazują zawartość pierwiastków w miejscach pobierania materiału glebowego) z mapami izolinowymi (obszarowymi) prezentującymi przestrzenne trendy rozmieszczenia antymonu i bizmutu. Zawartości pierwiastków na mapach punktowych w miejscach pobrania próbek podstawowych i duplikatów są średnią z analiz obydwu próbek. Klasy zawartości pierwiastków na mapach izolinowych dobrano stosując wartości percentyli.

WYNIKI I DYSKUSJA

Antymon. Zawartość antymonu w warstwie powierzchniowej większości gleb Polski sięga maksymalnie $0,52 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (rys. 1), a przeciętnie wynosi $0,14 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ na terenach pól uprawnych i $0,17 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ na obszarach trwałych użytków zielonych (tab. 1). W glebach Polski jest znacznie mniej antymonu niż w glebach Europy – przeciętnie (mediana) $0,60 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Salminen, 2005) czy w glebach użytków rol-



Rys. 1. Zawartość antymonu w glebach
Fig. 1. Antimony content in soils.

ných krajów należących do zlewiska Morza Bałtyckiego – 0,52–0,24 mg·kg⁻¹ (Reimann i in., 2003). Zakresy jego zawartości w granicach percentyli 25–75 wynoszą odpowiednio 0,10–0,21 w glebach pól uprawnych i 0,12–0,28 mg·kg⁻¹ w glebach trwałych użytków zielonych (rys. 2).

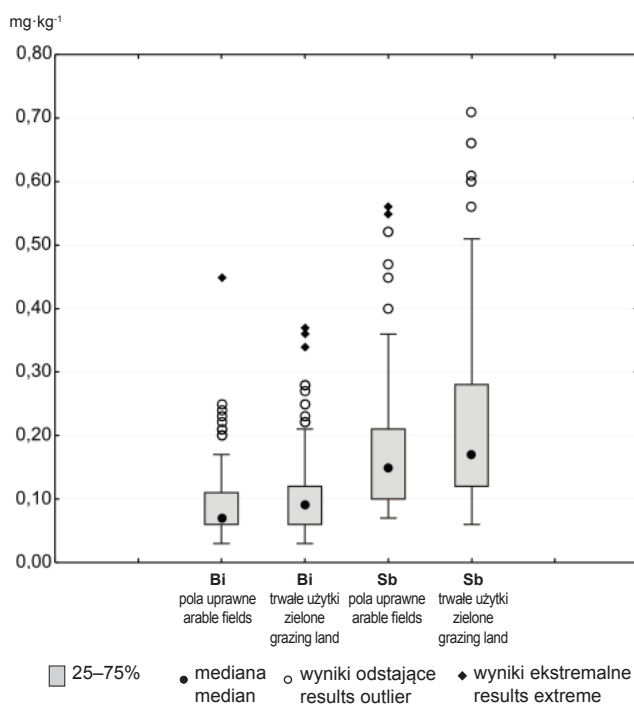
Bogatsze w antymon są gleby znacznej części Sudetów (0,42–0,60 mg·kg⁻¹) i niektórych partii Karpat (>0,42 mg·kg⁻¹, a lokalnie >0,60 mg·kg⁻¹).

W okolicach Dobrej k. Bolesławca stwierdzono 0,52–0,60 mg·kg⁻¹ antymonu w glebach (rys. 1). Jest to rejon występowania rozsypiskowych złóż złota – piasków i żwirów złotonośnych na piaszczakach górnokredowych (Dziekoński, 1972). W materiale ze zwalów po historycznej eksploatacji złota (XII–XIV w.) na tym terenie stwierdzono też srebro rodzime, magnetyt, ilmenit, tytanit i wiele innych minerałów, w których mogą występować minerały anty-

Tabela 1. Parametry statystyczne zawartości Sb i Bi oraz TOC i pH gleb w Polsce
Table 1. Statistical parameters of Sb and Bi as well as TOC and pH of soil in Poland.

Wyszczególnienie Specification	Pola uprawne Arable fields n = 135	Trwałe użytki zielone Grazing land n = 135	Pola uprawne Arable fields n = 135	Trwałe użytki zielone Grazing land n = 135
	Bi [mg·kg ⁻¹] DL* = 0,02		Sb [mg·kg ⁻¹] DL* = 0,02	
Zakres; Range	0,03–0,45	0,03–0,37	0,07–1,03	0,06–0,71
Średnia; Mean	0,09	0,11	0,19	0,22
Średnia geom.; Geometric mean	0,08	0,09	0,16	0,19
Mediana; Median	0,07	0,09	0,14	0,17
	TOC [%] DL* = 0,10		pH (CaCl ₂) DL* = 0,1	
Zakres; Range	0,40–4,90	0,53–25,00	3,56–7,33	3,58–7,51
Średnia; Mean	1,36	2,71	5,18	5,16
Średnia geom.; Geometric mean	1,23	2,00	5,07	5,06
Mediana; Median	1,20	1,80	4,90	5,00

DL* – granica oznaczalności; detection limit



Rys. 2. Porównanie parametrów statystycznych bizmutu i antymonu w glebach pól i trwałych użytków zielonych
Fig. 2. Comparison of statistical parameters of bismuth and antimony in soils of arable fields and grazing land.

monu lub jego domieszki w sieciach krystalicznych siarczków i tlenków innych metali.

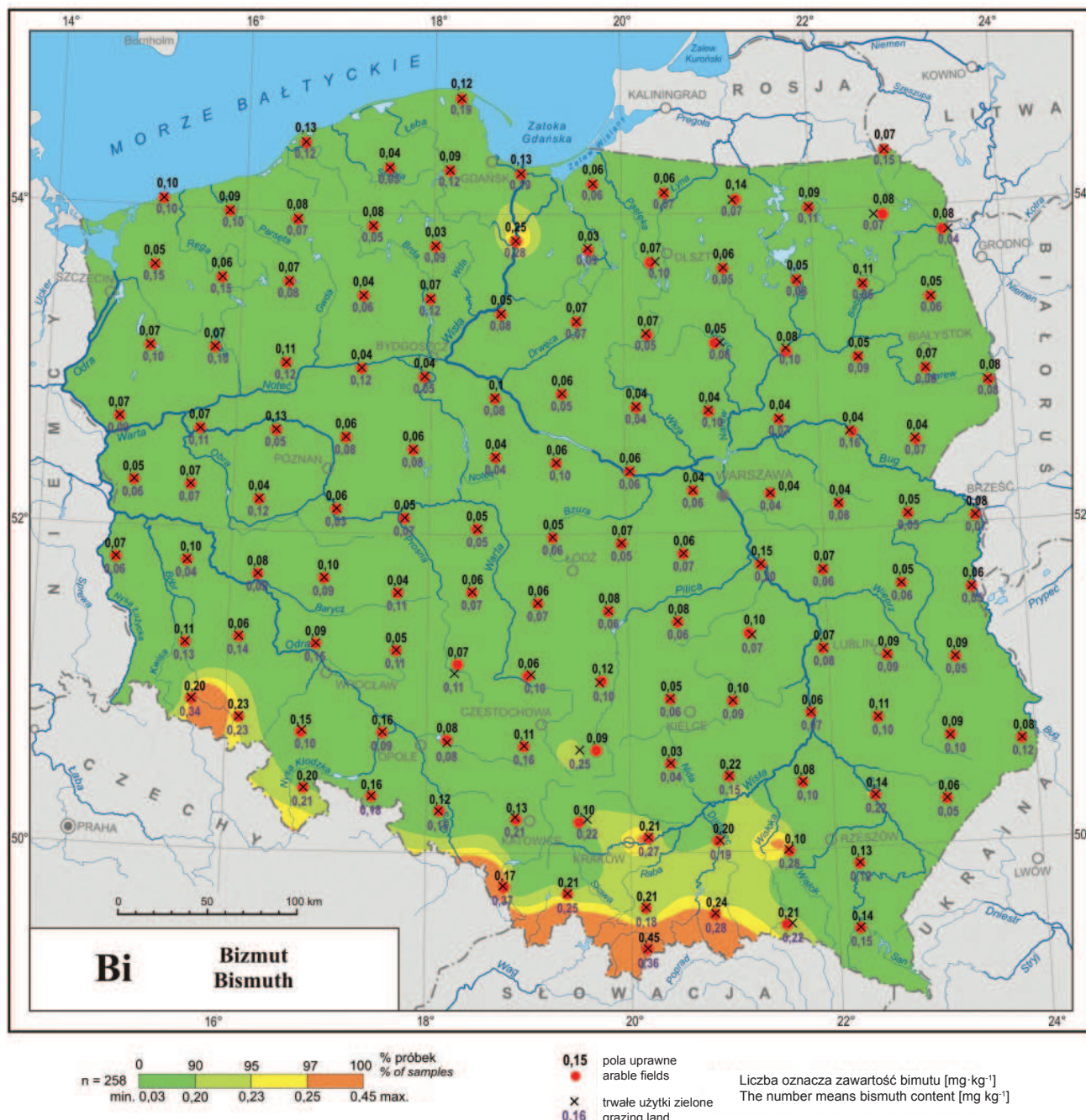
Wzbogacenie w antymon gleb z rejonu Sędziszawia k. Kamiennej Góry (0,52–0,60 mg·kg⁻¹) można wiązać z okruszcowaniem skał macierzystych siarczkami miedzi (Lis, Sylwestrzak, 1986). Większa zawartość antymonu może również być skutkiem mineralizacji skał wulkanicznych karbonu i permu.

Wzbogacenie w antymon 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 0,66–1,00 mg·kg⁻¹. Źródłem antymonu (a także molibdenu, żelaza, niklu, telluru i bizmutu) są przypuszczalnie utwory fliszowe zawierające materiał pochodzenia magmowego – wkładki tufitów. Podobne wzbogacenie w antymon stwierdzono w powierzchniowej warstwie gleb uprawnych w rejonie Pszczyny, gdzie jego zawartość określono na 0,34–2,26 mg·kg⁻¹, a najczęściej mieściła się ona w granicach 0,60–1,00 mg·kg⁻¹ (Loska i in., 2004).

Lokalna anomalia antymonu (do 1,03 mg·kg⁻¹) 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 zawierające środki weterynaryjne stosowane w leczeniu zwierząt, w których składzie występuje pięciosiarczek antymonu (Sb₂S₃) (Customs, 2012).

Punktowe anomalie antymonu zanotowano też w glebach trwałych użytków zielonych rozwiniętych na osadach aluwialnych w dolinach Noteci (do 0,71 mg·kg⁻¹) i Bugu (do 0,66 mg·kg⁻¹).

Bizmut. Na Niżu Polskim zawartość bizmutu jest mniejsza od 0,20 mg·kg⁻¹ (rys. 3), a w prowincji południowej (Sudetów i Karpat zachodnich) mieści się ona najczęściej w granicach 0,20–0,25 mg·kg⁻¹. Anomalie (>0,25 mg·kg⁻¹ bizmutu), związane prawdopodobnie z mineralizacją skał macierzystych gleb, występują w kilku miejscach w pobliżu południowej granicy kraju. Wartość mediany dla stężeń bizmutu wynosi 0,07 mg·kg⁻¹ w glebach pól uprawnych i 0,09 mg·kg⁻¹ w glebach trwałych użytków zielonych (tab.



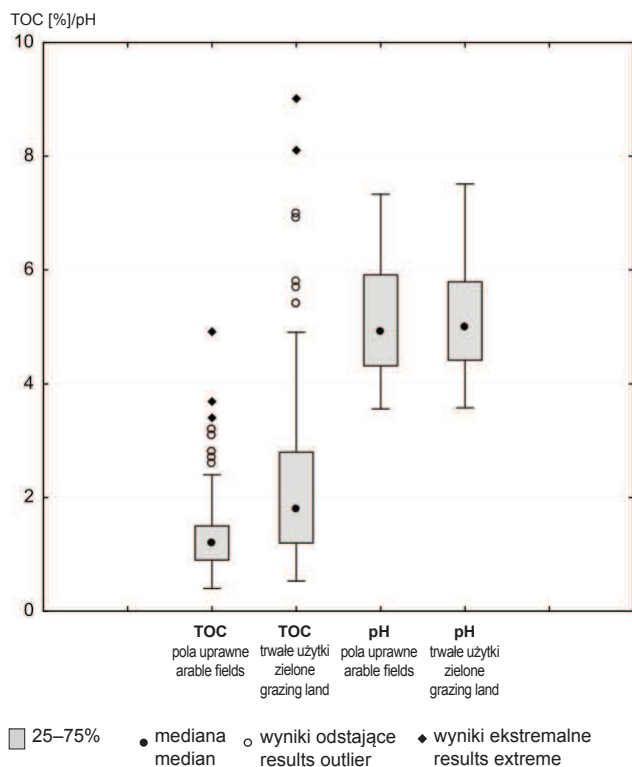
Rys. 3. Zawartość bizmutu w glebach
Fig. 3. Bismuth content in soils.

1). Zakresy zawartości bizmutu w granicach percentyli 25–75 są zbliżone, zaś wartości wyników odstających są większe dla gleb trwałych użytków zielonych (rys. 2).

Na obszarze bloku karkonosko-izerskiego zwiększoną zawartość bizmutu w glebach można wiązać z mineralizacją łupków kwarcytowo-lyszczycowo-chlorytowych i granitów występujących w podłożu. Wzbogacenie (do 0,34 mg·kg⁻¹) najwyraźniej zaznacza się w pobliżu Starej Kamienicy, gdzie znane jest okruszcowanie związkami arsenu, miedzi, żelaza, molibdenu i cyny (Jaskólski, 1960; Lis, Syl-

westrzak, 1986; Madziarz, Sztuk, 2006). Żyły kruszcowe mogą być też źródłem tego pierwiastka w glebach Gór Kaczawskich (Paulo, 1970) i Rudaw Janowickich (Parafiniuk, Domańska, 2002).

Lokalne anomalie bizmutu w Karpatach wynikają przypuszczalnie ze składu chemicznego 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



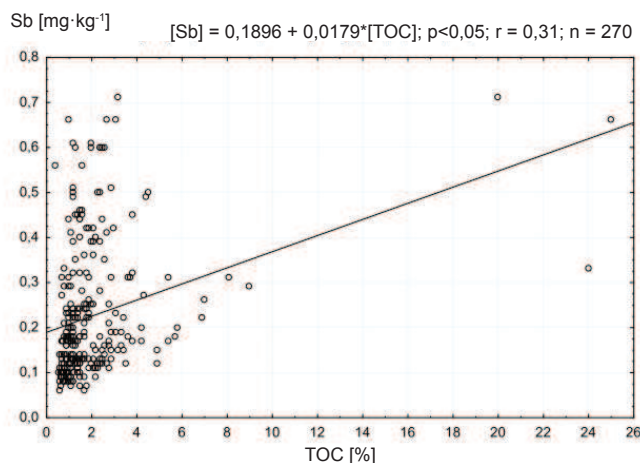
Rys. 4. Porównanie parametrów statystycznych pH i TOC w glebach pól i trwałych użytków zielonych
Fig. 4. Comparison of statistical parameters of pH and TOC in soils of arable fields and grazing land.

(Gucwa, Wieser, 1980). Maksymalną zawartość bizmutu ($0,45 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) zanotowano w rejonie Białki oraz w pobliżu Skoczowa ($0,37 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) w glebach rozwiniętych na utworach fliszu podhalańskiego (Marks i in., 2006).

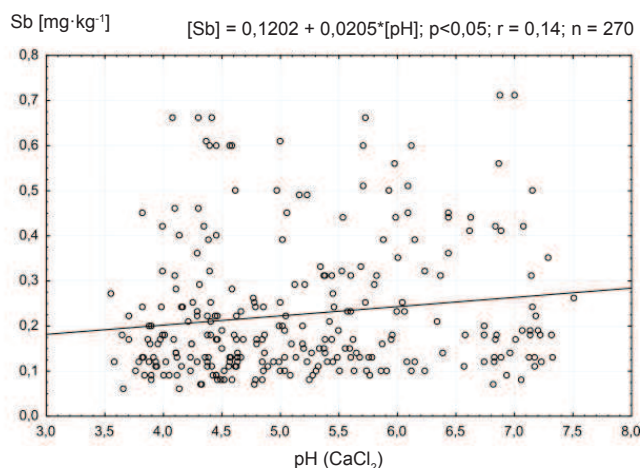
TOC i pH. Na możliwość akumulacji pierwiastków chemicznych w roślinach wpływa nie tylko zawartość ogółem danego pierwiastka w glebie, ale też właściwości fizykochemiczne gleby, spośród których zawartość substancji organicznej i odczyn roztworu glebowego mogą być istotnymi czynnikami. Skład granulometryczny wydaje się mniej ważny, biorąc pod uwagę fakt, że w różnych typach gleb pierwiastki śladowe akumulują się głównie we frakcji ilastej.

Na zawartość TOC w glebie składa się udział materii organicznej (związków próchnicznych, obornika, torfu) oraz związków pochodzących z rozkładu skał macierzystych i wprowadzanych z nawozami mineralnymi. Głównym składnikiem związków organicznych jest węgiel, a jego ilościowe oznaczenie określa przede wszystkim zawartość próchnicy, która wiąże pierwiastki metaliczne w nierozpuszczalnych związkach organiczno-mineralnych, przyczyniając się do ograniczenia ich biodostępności.

Oznaczona zawartość TOC w glebach pól uprawnych wyniosła przeciętnie 1,20% i jest zbliżona do wartości



Rys. 5. Zależność między zawartością antymonu i TOC
Fig. 5. Relationship of antimony and TOC.



Rys. 6. Zależność między zawartością antymonu i pH
Fig. 6. Relationship of antimony and pH.

oznaczonej dla terenu Polski (0,80–1,32%) podczas badań przeglądowych gleb Europy (Salminen, 2005). Więcej TOC jest w glebach trwałych użytków zielonych (tab. 1, rys. 4), gdzie przeciętna ilość tego składnika sięga 1,80%.

Odczyn wpływa zarówno na formę pierwiastków w glebie, jak i ich dostępność dla roślin. W badanych glebach wartości przeciętne pH dla gleb pól uprawnych oraz trwałych użytków zielonych są podobne (tab. 1), a maksymalne wartości pH są nieco większe w glebach trwałych użytków zielonych (do 7,51).

Zawartość bizmutu i antymonu nie zależała od TOC i pH (rys. 5), co wskazuje na występowanie tych pierwiastków głównie w materii ilastej gleb oraz na skały macierzyste jako ich główne źródło. Współczynniki korelacyjne między zawartością antymonu i TOC (rys. 5) oraz bizmutu i TOC wynoszą odpowiednio 0,31 i 0,14 i świadczą

o braku zależności między tymi składnikami. Podobnie brak było statystycznie istotnej zależności pomiędzy odczynem gleb a zawartością antymonu ($r = 0,14$; rys. 6) i bizmutu ($r = 0,17$).

PODSUMOWANIE

Decydującym czynnikiem wpływającym na zawartość antymonu i bizmutu w glebach pól uprawnych i trwałych użytków zielonych jest skład chemiczny skał macierzystych. Przestrzenne rozmieszczenie wartości stężeń obydwu pierwiastków w glebach Polski wskazuje na ich wyraźnie odmienne zawartości w geochemicznej prowincji północnej (Niżu Polskiego) i prowincji południowej (Karpat i Sudetów). Gleby prowincji północnej wytworzone z czwartorzędowych piaszczystych utworów wodnolodowcowych i rzecznych zawierają znacznie mniejsze ilości antymonu i bizmutu w porównaniu z glebami Karpat (rozwinętymi na utworach fliszowych) oraz Sudetów (rozwinętymi na skałach magmowych i metamorficznych, często z licznymi przejawami mineralizacji).

Lokalne anomalie w glebach Niżu Polskiego mają charakter antropogeniczny, o pochodzeniu trudnym do jednoznacznego określenia.

Zakresy zawartości obydwu pierwiastków oraz wartości pH są zbliżone w glebach pól uprawnych i trwałych użytków zielonych, natomiast wartości dla puli węgla organicznego ogółem są znacznie większe w glebach trwałych użytków zielonych w porównaniu z polami uprawnymi. Brak wyraźnej zależności między odczynem i ilością próchnicy a zawartością analizowanych pierwiastków pozwala przypuszczać, że gromadzą się one głównie w części mineralnej gleb.

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.
- Anawar H.M., Freitas M. C., Canha N., Santa Regina I., 2011. Arsenic, antimony, and other trace element contamination in a mine tailings affected area and uptake by tolerant plant species. *Environ. Geochem. Health*, 33: 353-362.
- Birke M., Rauch U., Stummeyer J., 2011. Urban Geochemistry of Berlin, Germany. W: Mapping the Chemical Environment of Urban Areas; Johnson C.C., Demetriades A., Locutura J., Ottesen T., Wiley-Blackwell, ss. 245-268.
- Canadian Environmental Quality Guidelines, 2012. <http://st-ts.ccme.ca/>
- Casiot C., Ujevic M., Munoz M., Seidel J.L., Elbaz-Poulichet F., 2007. Antimony and arsenic mobility in a creek draining an antimony mine abandoned 85 years ago (upper Orb basin, France). *Appl. Geochem.*, 22: 788-798.
- Cicchella D., De Vivo B., Lima A., 2005. Background and baseline concentration values of elements harmful to human health in the volcanic soils of the metropolitan and provincial areas of Napoli (Italy). *Geochem.: Explor. Environ. Analys.*, 5: 29-40.
- Customs Service Of The Republic Of Poland. System Isztar - Tariff Information, 2012. <http://isztar.mf.gov.pl>
- Čurlik J., Šeřík P., 1999. Geochemical atlas of the Slovak Republic. Soils. Ministry of the Environment of the Slovak Republic.
- De Vos W., Tarvainen T., (eds), 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.
- Dziekoński T., 1972. Wydobywanie i metalurgia kruszców na Dolnym Śląsku. Wyd. PAN, Warszawa.
- 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.
- Ettler V., Tejnecký V., Mihaljevič M., Šebek O., Zuna M., Vaněk A., 2010. Antimony mobility in leadsmelter-polluted soils. *Geoderma*, 155: 409-418.
- Fedorczuk W.P., Mincer E.F., 1990. Geologiczeskij spravocznik po rtuti, sur'mie, wismutu. Niedra, Moskwa.
- Gal J., Hursthouse A.S., Cuthbert S.J., 2006. Chemical availability of arsenic and antimony in industrial soils. *Environ. Chem. Lett.*, 3: 149-153.
- Gebel T., 1997. Arsenic and antimony: comparative approach on mechanistic toxicology. *Chem. Biol. Interact.*, 107: 131-144.
- He M., Yang J., 1999. Effects of different forms of antimony on rice during the period of germination and growth and antimony concentration in rice tissue. *Sci. Tot. Environ.*, 243/244: 145-155.
- 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.
- Jaskólski S., 1960. Rudy cyny i kobaltu. Biul. IG, 178: 323-334.
- Kabata-Pendias A., Pendias H., 1999. Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wyd. PWN, Warszawa.
- Kabata-Pendias A., Mukherjee A., 2007. Trace Elements from Soil to Human. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- 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.
- Koljonen T. (ed.), 1992. The geochemical atlas of Finland. Part. 2: Till. Geol. Survey of Finland. Espoo.
- Lenart A., Chmiel M.J., 2012. Wpływ wybranych jonów metali ciężkich na bakterie glebowe z rodzaju *Azotobacter* asymilujące azot atmosferyczny. <http://geosfera.babilonmedia.pl/>
- Leonard N.M., Wieland L.C., Mohan R.S., 2002. Applications of bismuth (III) compounds in organic synthesis. *Tetrahedron*, 58, 42: 8373-8397.
- Li X., Thornton I., 1993. Arsenic, antimony and bismuth in soil and pasture herbage in some old metalliferous mining areas in England. *Environ. Geochem. Health*, 15(2/3): 135-144.

- Lis J., Sylwestrzak H., 1986.** *Minerały Dolnego Śląska*. Wyd. Geol. Warszawa.
- Loska K., Wiechula 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*; red.: Marsshall C.P., Fairbridge R.W., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Germany, 43-44.
- Madziarz M., Sztuk H., 2006.** Eksploatacja rud cyny w Górach Izerskich: historia czy perspektywa dla regionu. *Prace Nauk. Inst. Górn. P. Wroc.*, 117, 32.
- Manaka M., 2006.** Amount of amorphous materials in relationship to arsenic, antimony, and bismuth concentrations in a brown forest soil. *Geoderma*, 136(1/2): 75-86.
- Marks L., Ber A., Gogolek W., Piotrowska K., 2006.** Mapa geologiczna Polski 1: 500 000. Państw. Inst. Geol. Warszawa.
- NGU Report 2009.049, 2009. The EuroGeoSurveys geochemical mapping of agricultural and grazing land soils project (GEMAS). Evaluation of quality control results of aqua regia extraction analysis. <http://www.ngu.no/en-gb/hm/Publications/Reports/2009/2009-049/>
- Pan X., Zhang D., Chen X., Li L., Mu G., Song W., 2010.** Sb Uptake and Photosynthesis of Zeamays Growing in Soil Watered with Sb Mine Drainage: an OJIP Chlorophyll Fluorescence Study. *Polish J. Environ. Stud.*, 19: 981-987.
- Parafiniuk J., Domańska J., 2002.** Bismuth minerals from Rędziny (Rudawy Janowickie, SW Poland). *Mineral. Polon.*, 33(2): 3-14.
- Pasieczna A., Kwecko P., 2010.** Projekt GEMAS. Zdjęcie geochemiczne gleb użytkowanych rolniczo i łąk w Europie. *Prz. Geol.*, 5: 397-400.
- Paulo A., 1970.** *Minerały niklu i bizmutu w żyłach kruszcowych okolicy Chełmca (Góry Kaczawskie, Dolny Śląsk)*. *Prace Mineralogiczne PAN Oddz. w Krakowie*, 24: 61-82.
- Paulo A., Strzelska-Smakowska B., 2000.** Antymon pod koniec XX wieku. *Prz. Geol.*, 49(1): 28-32.
- Paulo A., Strzelska-Smakowska B., 2001.** Bizmut pod koniec XX wieku. *Prz. Geol.*, 48(2): 112-117.
- 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. Analys.*, 4: 353-364.
- Polański A., Smulikowski K., 1969.** *Geochemia*. Wyd. Geol. Warszawa.
- Rank G., Kardel K., Pälchen W., Weidensdörfer H., 1999.** *Bodenatlas des Freistaates Sachsen. Sächsisches Landesaamt 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., Räsänen M.L., Strand T., Volden T., 1998.** *Environmental geochemical atlas of the Central Barents Region*. Geol. Survey of Norway, Trondheim.
- 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., Bitukova L., Eriksson J., Gilucis A., Gregorauskiene V., Lukashov V., Matinian N.N. Pasieczna A., 2003.** *Agricultural Soils in Northern Europe: A Geochemical Atlas*. 2003. Geologisches Jahrbuch, Sonderhefte, Reihe D, Heft SD 5, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart: 279 p.
- Salminen R. (ed.), 2005.** *Geochemical Atlas of Europe. Part 1*. Geol. Survey of Finland, Espoo.
- 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.
- Shtangeeva I., Bali R., Harris A., 2011.** Bioavailability and toxicity of antimony. *J. Geoch. Explor.*, 110: 40-45.
- Smichowski P., Fujiwara F., Marrero J., Jiménez Rebaglioti R., Gomez D., 2011.** Antimony: A traffic related element in size-fractionated road dust samples collected in Buenos Aires, Argentina. 2nd International Workshop on Antimony in the Environment, Jena, 21–24 August 2011.
- Swartjes F.A., 1999.** Risk-Based Assessment of Soil and Groundwater Quality in the Netherlands: Standards and Remediation Urgency. *Risk Analysis*, HYPERLINK "<http://www.springerlink.com/content/0272-4332/19/6/>" 19HYPERLINK "<http://www.springerlink.com/content/0272-4332/19/6/>", 6: 1235-1249.
- Tighe M., Ashley P., Lockwood P., Wilson S., 2005.** Soil, water and pasture enrichment of antimony and arsenic within a coastal floodplain system. *Sci. Tot. Environ.*, 347: 175-186.
- Watanabe N., Inoue S., Ito H., 1999.** Antimony in municipal waste. *Chemosphere* 39, 10: 1689-1698.
- Yang N., Sun H., 2007.** Biocoordination HYPERLINK "<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001085450700080X>" chemistry of bismuth: Recent advances. *Coordination Chemistry Rev.*, 251, 17/20: 2354-2366.

A. Pasieczna

CONTENTS OF ANTIMONY AND BISMUTH IN AGRICULTURAL SOILS OF POLAND

Summary

The aim of this study was to estimate the content of antimony and bismuth in surface soils of arable fields and grasslands (land under a permanent grass cover) in Poland, and to assess the possible impact of the amount of organic carbon and soil pH on the content of these elements.

For the geochemical studies, samples of the agricultural soil (0.0–0.2 m) and grasslands (0.0–0.1 m) were collected with a regular density of 1 sample per 2500 km². The contents of Sb and Bi were analyzed by the ICP-AES method after aqua regia digestion. Soil pH was measured in CaCl₂ and the TOC content was determined by high temperature combustion with IR detection.

The results showed the antimony content of 0.06–1.03 mg·kg⁻¹, and the bismuth content of 0.03–0.45 mg·kg⁻¹. The concentrations of both elements are significantly smaller in the soils of northern Poland developed from Quaternary sandy deposits in relation to the soils of the Carpathians and the Sudetes developed mainly from older underlying parent rocks.

The content ranges of both elements and pH in agricultural soils and grassland soils are similar (3.56–7.33), while the TOC content is much higher in grassland soils (0.53–25.00%) compared to the cultivated fields (0.40–4.90%). The lack of relationship between the pH and the amount of humus, and the contents of the analyzed elements indicates their accumulation mainly in the mineral material of soil.

key words: antimony, bismuth, soils of Poland