

MOLIBDEN I CYNA W GLEBACH POLSKI

MOLYBDENUM AND TIN IN SOILS OF POLAND

ANNA PASIECZNA¹

Abstrakt. Badania miały na celu ocenę zawartości molibdenu i cyny w powierzchniowej warstwie gleb Polski użytkowanych rolniczo. Pierwiastki te mogą być wykorzystane jako wskaźniki zanieczyszczenia środowiska, szczególnie na obszarach pozbawionych mineralizacji. Do celów przeglądowego zdjęcia geochemicznego pobrano gleby z głębokości 0,0–0,2 m z gęstością 1 próbka/2500 km². Zawartość Mo i Sn oznaczono metodą ICP-AES po roztworzeniu próbek w wodzie królewskiej. Wyniki analiz wykazały zawartość molibdenu w granicach 0,05–1,71 mg/kg, a cyny 0,1–2,6 mg/kg. Przestrzenny rozkład tych pierwiastków w glebach wskazuje, że głównym czynnikiem decydującym o ich zawartości jest skład chemiczny skał macierzystych.

Słowa kluczowe: molibden, cyna, zanieczyszczenie gleb, Polska.

Abstract. The geochemical research has been conducted to evaluate molybdenum and tin content in topsoil of Poland, because these elements can be used as environmental pollution indicators, especially in areas without mineralization. Topsoil (0.0–0.2 m) samples were collected at a low sampling density (1 sample per 2,500 km²). The Mo and Sn contents, determined using the ICP-AES method, following *aqua regia* digestion, were 0.05–1.71 mg/kg and 0.1–2.6 mg/kg, respectively. The spatial distribution of these elements indicates that the principal factor determining their contents in topsoil is the chemical composition of parent rocks.

Key words: molybdenum, tin, environmental soil pollution, Poland.

WSTĘP

Problem zawartości molibdenu i cyny w środowiskach powierzchniowych Polski (w tym w glebach) nie był dotychczas szerzej rozpoznany z uwagi na ograniczone możliwości analityczne. Molibden i cyna są pierwiastkami o zróżnicowanych właściwościach chemicznych i geochemicznych, choć w środowiskach pomagmowych związanych z intruzjami granitów wykazują cechy wspólne (Polański, 1974).

Obydwa metale mogą podlegać bioakumulacji i gromadzą się w węglach, a podczas ich spalania ulegają rozproszeniu, dostając się do gleb i osadów. Zawartość molibdenu w popiołach lotnych może sięgać 5–33 mg/kg (Bhattacha-

ryya i in., 2009; Pandey i in., 2009), a cyny do 8,7 mg/kg (Llorens i in., 2000).

Ważnym źródłem molibdenu w środowisku jest wydobywanie i przetwarzanie rud metali nieżelaznych. Główne zastosowanie tego pierwiastka to produkcja specjalnych gatunków stali odpornych na wysokie temperatury i korozję. Jest on też używany w przemyśle lotniczym, elektronicznym, zbrojeniowym, a także do wytwarzania elementów lamp żarowych. Dodatki związków molibdenu do smarów zwiększają ich odporność na działanie wysokich temperatur, są stosowane jako katalizatory w rafinacji ropy naftowej, jako

¹ Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; e-mail: anna.pasieczna@pgi.gov.pl

barwniki o różnych odcieniach koloru pomarańczowego do produkcji farb, tuszów, tworzyw sztucznych i produktów gumowych. Antropogeniczne zanieczyszczenie środowiska molibdenem wiąże się też z jego wykorzystaniem do produkcji wyrobów ceramicznych i nawozów fosforowych oraz zrzutami ścieków przemysłowych.

Cyna znajdowała zastosowanie od czasów starożytnych; była składnikiem brązu wraz z miedzią, zaś jej stopy ze srebrem były używane do wyrobu monet. Do znaczących źródeł zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego cyną należy spalanie węgla i odpadów, zrzuty ścieków przemysłowych, produkcja blach cynowanych i stopów lutowanych (Sn–Pb),

tworzyw sztucznych, barwników, pestycydów i preparatów ochrony drewna (Paulo, Strzelska-Smakowska, 1994).

Oddziaływanie molibdenu i cyny na rośliny jest odmienne. Molibden jest pierwiastkiem niezbędnym dla prawidłowego rozwoju roślin (Stanisławska-Gulbiak, 2008; Wróbel, Nowak, 2010), zaś związki cyny należą do toksycznych, co znajduje zastosowanie w produkcji środków ich ochrony. Szczególnie niebezpieczne są związki organiczne cyny stosowane coraz szerzej w produkcji przeciwporostowych farb okrętowych i podlegające łatwej bioakumulacji w tkankach organizmów wodnych (Kabata-Pendias, Pendias, 1999; Reimann i in., 2003).

ZARYS GEOCHEMII MOLIBDENU I CYNY

Molibden jest rozproszony w litosferze i związany głównie z kwaśnymi skałami magmowymi oraz utworami ilastymi. Przejawia zróżnicowane tendencje geochemiczne; koncentruje się zarówno w paragenezach siarczkowych, jak i tlenkach. Molibden najczęściej występuje w postaci molibdenitu (MoS_2), który rozprasza się w granitach, ale może też towarzyszyć rudom cyny (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). W strefach utleniania molibdenitu spotykany jest powellit (CaMoO_4), a w obszarach utleniania kruszców ołowiu w paragenezie z galeną i cerusytem występuje wulfenit (PbMoO_4). Powellit towarzyszy też kruszcom miedzi; jest spotykany w kopalniach rud miedzi Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego (Parafiniuk, 2005).

Przeciętna zawartość molibdenu w skałach magmowych jest określana na 0,3–2 mg/kg, a w ilastych skałach osadowych na – 3 mg/kg (Reimann i in., 1997; Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Większe zawartości molibdenu występują w łupkach miedzionośnych, w łupkach bitumicznych – do 200 mg/kg i w kaustobiolitach – do 2% (Enzmann, 1972; Migaszewski, Gałuszka, 2003).

Zawartość molibdenu w glebach świata jest określana na 0,1–7 mg/kg (Chodań i in., 1984; Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007; przeciętnie 1,2 mg/kg (Koljonen, red., 1992). W powierzchniowej warstwie gleb Europy molibden stwierdzono w zakresie <0,1–17,2 mg/kg; mediana 0,62 mg/kg (de Vos, Tarvainen, red., 2006), a w glebach użytkowanych rolniczo od 0,6 do 72 mg/kg (Reimann i in., 2003). Zasobniejsze w ten pierwiastek są gleby o większej ilości części spławianych. Zawartość molibdenu w glebach Saksonii wynosi 0,30–6,0 mg/kg (Barth i in., 1996), w Słowacji 0,2–48,6 mg/kg (Čurlík, Šefčík, 1999), na Litwie 0,24–3,13 mg/kg (Kadūnas i in., 1999; Gregorauskienė, Kadūnas, 2000) i <1–20 w rejonie półwyspu Kola (Reimann i in., 1997).

W glebach molibden najłatwiej tworzy kompleksowe związki anionowe, mobilne w warunkach odczynu obojętnego i zasadowego. W środowiskach kwaśnych jest wiązany przez wodorotlenki glinu, żelaza i manganu oraz substancję organiczną i minerały ilaste, co ogranicza jego dostępność dla roślin.

Molibden jest mikroelementem niezbędnym dla właściwego rozwoju roślin. Jego niedobór skutkuje pojawianiem się jasnych plam na liściach, obumieraniem pączków, trudnością w wykształcaniu się blaszek liściowych, a szczególnie wrażliwe na jego brak są rośliny z rodziny kapustowatych.

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

Przeciętna zawartość cyny w glebach świata szacowana jest na 3,5–4 mg/kg (Reimann i in., 2003, Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007). W glebach Europy stwierdzono cynę w zakresie <2–106 mg/kg; mediana – 3 mg/kg (de Vos, Tarvainen, red., 2006). Jej największe zawartości zanotowano w glebach rozwiniętych na granitach i w obszarach mineralizacji cynowo-wolframowej. W glebach zlewiska Morza Bałtyckiego mediana dla gleb mineralnych wynosi 1,1 mg/kg cyny, a zawartość zawiera się w granicach <1–6,8 mg/kg (Reimann i in., 2003). Wartość tła geochemicznego cyny w glebach Słowacji oszacowano na 5 mg/kg (Čurlík, Šefčík, 1999), a w glebach Litwy na 2,1 mg/kg (Kadūnas i in., 1999; Gregorauskienė, Kadūnas, 2000).

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

CEL I METODYKA BADAŃ

Badania miały na celu ocenę zawartości molibdenu i cyny w powierzchniowej warstwie gleb kraju, ponieważ pierwiastki te mogą służyć jako wskaźniki zanieczyszczenia środowiska, szczególnie na obszarach pozbawionych mineralizacji. Analizy zawartości tych pierwiastków w glebach z terenu całego kraju wykonano w ramach projektu GEMAS (GEOchemical Mapping of Agricultural Soils and Grazing Lands in Europe) realizowanego przez grupę ekspertów EuroGeoSurveys (EGS) (Pasiczna, Kwecko, 2010).

Pobieranie próbek gleb użytkowanych rolniczo (z pól ornych i użytków zielonych) przeprowadzono na terenie całej Polski z regularną gęstością 1 próbka/2500 km² (fig. 1).

Próbki pobierano z warstwy ornej z pól (0,0–0,2 m) oraz z warstwy 0,0–0,1 m z łąk, wyznaczając w miejscu opróbowania kwadrat o bokach 10×10 m. Z czterech naroży oraz środka kwadratu pobierano próbki, które następnie uśredniano (mieszano).

Po wysuszeniu próbki zostały przesiane przez nylonowe sита o średnicy oczek <2 mm. Oznaczenia molibdenu i cyny wykonano w laboratorium ACME w Kanadzie. Próbki o masie 15 g roztworzano w 90 ml wody królewskiej i utrzymywano przez 1 godzinę w kąpieli wodnej (95°C). Po schłodzeniu roztwór dopełniano do 300 ml 5% HCl. Stosunek masy próbki do objętości roztworu wynosił 1 g na 20 ml. Analizy wykonano metodą ICP-AES.

WYNIKI I Dyskusja

Tło geochemiczne molibdenu różnicuje się wyraźnie na terytorium Polski. Powierzchniowa warstwa gleb na przeważającym obszarze kraju zawiera mniej niż 0,45 mg/kg molibdenu (fig. 1). Podobne zawartości (<0,6 mg/kg) ujawniły wyniki Reimanna i innych (2003). Regionalne zwiększenie zawartości (0,45–0,75 mg/kg) występuje w Karpatach i na ich przedpolu. Lokalnie w Karpatach notowano powyżej 0,75 mg/kg molibdenu. Te lokalne anomalie wiążą się ze składem chemicznym skał macierzystych gleb. Szczegółowe badania geochemiczne skał osadowych fliszu karpackiego (Gucwa, Wieser, 1980) wskazują, że najbardziej prawdopodobnym źródłem molibdenu są krzemionkowo-ilasto-margliste warstwy menilitowe, zawierające najwięcej bituminów wśród skał fliszu karpackiego oraz obfitujące w materiał piroklastyczny i metale (mangan, wanad, miedź i cynk). Zawartość molibdenu w tych warstwach może dochodzić do 144 mg/kg; średnio 35 mg/kg (Gucwa, Wieser, 1980), a wartości współczynników korelacji Mo/Corg i Mo/bituminy wskazują na biogeniczne pochodzenie tego pierwiastka i gromadzenie dzięki fitoplanktonowi wapiennemu.

Koncentrację molibdenu w warstwach menilitowych (0,1–22,1; średnio 1,25 mg/kg) wykazano też w regionalnym zdjęciu geochemicznym osadów strumieniowych (Bojakowska, Borucki, 1994) w zachodnich Bieszczadach i Beskidzie Niskim.

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

Na Niżu Polskim lokalne anomalie molibdenu występują w glebach utworzonych na osadach aluwialnych Warty poniżej Poznania (do 1,57 mg/kg) oraz Bugu koło miejscowości Nur (do 1,03 mg/kg). W obydwu lokalizacjach wzbogacenia mają charakter antropogeniczny, a kumulacji molibde-

nu i innych metali w glebach utworzonych z mad tarasów zalewowych sprzyja obfitość materii organicznej oraz minerałów ilastych tworzących namuły rzeczne.

Poniżej Poznania (w okolicach Międzzychodu) źródłem wzbogacenia gleb w molibden są wody i osady transportowane Wartą nawet z miejsc znacznie odległych. W obszarze zlewni Warty degradację jej wód i osadów powoduje działalność przemysłowa (szczególnie odwodnienia z górnictwa odkrywkowego węgla brunatnego z rejonu Konina i Bełchatowa oraz z zakładów przemysłu metalurgicznego z rejonu kłobucko-częstochowskiego, spływy i ścieki z obszarów aglomeracji miejskich (Częstochowy, Poznań), a także rolnictwo (Zasoby..., 2012). Kilka znaczących firm działa też w Międzzychodzie i okolicach. Dominującą gałęzią przemysłu jest tu przetwórstwo drewna oraz zakłady budowlane i zakład produkcji maszyn rolniczych. Najbardziej prawdopodobnym źródłem molibdenu w osadach aluwialnych (i rozwiniętych z nich glebach) wydają się zrzuty ścieków z zakładów metalurgicznych. Gleby zanieczyszczone molibdenem w tym rejonie obfitują też w siarkę (1100 mg/kg) i uran (1,9 mg/kg), pochodzące również z ognisk antropogenicznych.

W sąsiedztwie miejscowości Nur gleby wzbogacone w molibden charakteryzują się obfitością siarki (4000 mg/kg). Ponadto zanotowano w nich znaczącą koncentrację uranu (11,2 mg/kg) oraz duże zawartości miedzi (57 mg/kg), hafnu (0,17 mg/kg), rtęci (0,143 mg/kg), antymonu (0,86 mg/kg), selenu (1,8 mg/kg) cyrkonu (8,6 mg/kg) i wanadu (22 mg/kg).

Źródłem metali w glebach rozwiniętych na utworach aluwialnych są wody i osady Bugu niosące zanieczyszczenia substancjami szkodliwymi zrzucanymi w ściekach z południa Polski i krajów sąsiednich. Główne nadbużańskie miasta to Włodawa, Drohiczyn i Wyszaków, ale dopływy Bugu niosą też ścieki z Hrubieszowa, Chełma, Białej Podlaskiej, Siedlec oraz ze Lwowa na Ukrainie i białoruskiego Brześcia. Na polskiej części dorzecza Bugu miasta są obsługiwane

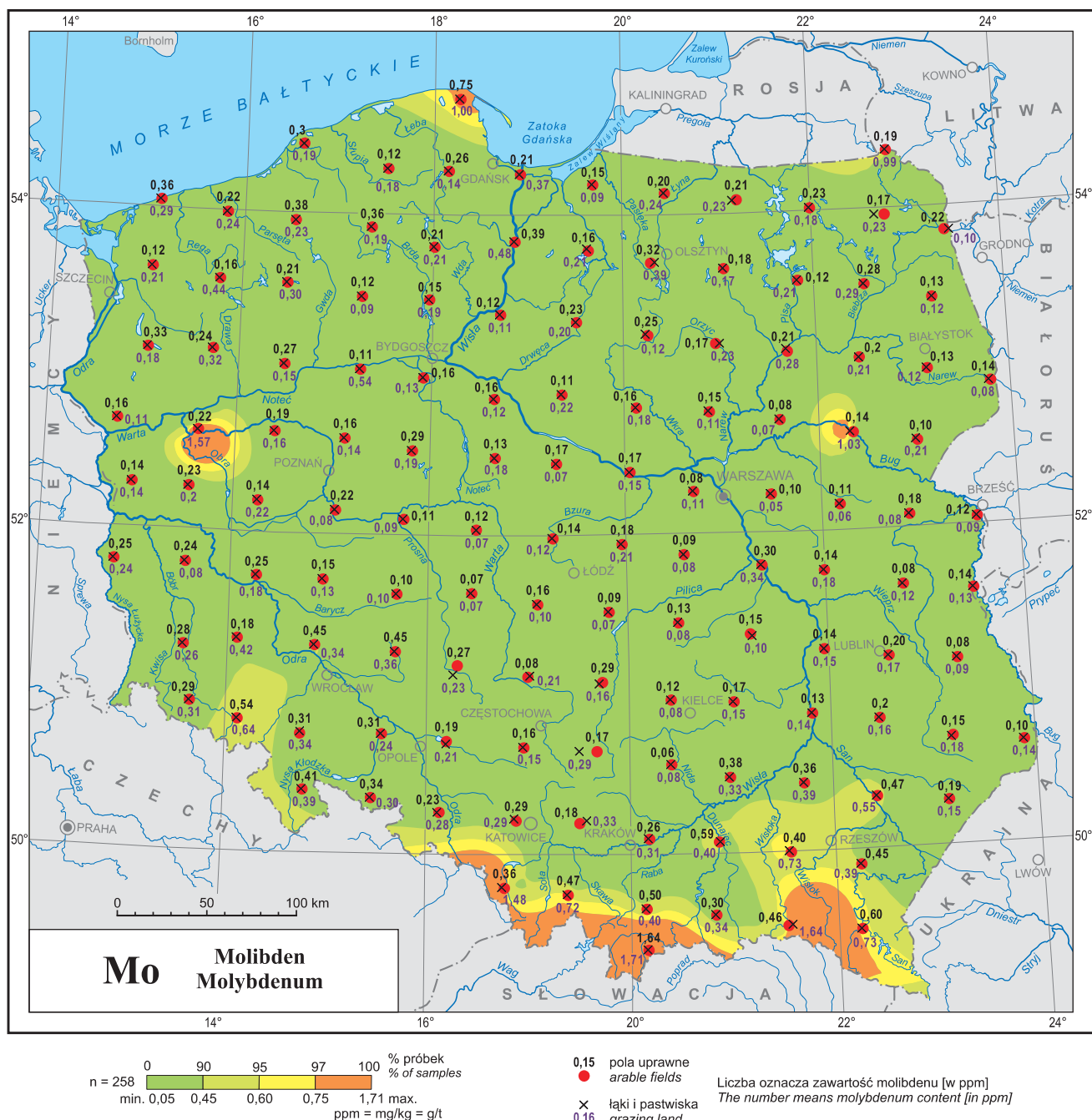


Fig. 1. Zawartość molibdenu w glebach

Molybdenum content in soils

przez przestarzałe i przeciążone ściekami oczyszczalnie. Źródła ścieków przemysłowych to zakłady z Orchówka (papiernia i firma przetwarzająca skóry), działające na terenie byłej garbarni i cukrownia po stronie ukraińskiej. W dużym stopniu na zanieczyszczenie rzeki wpływa też Lwowsko-Wołyńskie Zagłębie Węglowe, z którego odprowadzane są słone wody kopalniane zawierające przede wszystkim chlorki i zawiesiny (Atlas..., 1993).

Lokalne wzbogacenie w molibden (do 1 mg/kg), a także w chrom, rubid i tal, zanotowano w glebach rozwiniętych na podłożu gliny zwałowej w okolicach Strzelna. Prawdopo-

dobnym źródłem metali mogą być wietrzejące okruchy zmineralizowanych skał magmowych pochodzenia skandynawskiego występujące w glinach podłoża (Bohdziewicz i in., 1980; Skompski, 2000).

Zawartość cyny w większości gleb Polski nie przekracza 1 mg/kg (fig. 2), a przeciętnie wynosi 0,4 mg/kg. Zawartość przeciętna (mediana) jest dwukrotnie mniejsza niż przeciętna dla gleb krajów należących do zlewiska Morza Bałtyckiego, wynosząca 1,1 mg/kg (Reimann i in., 2003). Bogatsze w ten pierwiastek są gleby znacznej części Sudetów (1,0–1,2 mg/kg), a między dolinami Bobru i Kwisy zanotowa-

no anomalie lokalną z zawartością 2,6 mg/kg cyny. W tym rejonie zawartości anomalne mają charakter wzbogaceń naturalnych, związanych z występowaniem złóż kasyterytu w łupkach kwarcytowo-łyszczykowo-chlorytowych w Górach Izerskich (Jaskólski, 1960; Madziarz, Sztuk, 2006). Złóża te były okresowo eksploatowane w Gierczynie, w Przechnicy i w Kamienicy Małej (Paulo, Strzelska-Smakowska, 1994). Gnejsy i łupki są mało odporne na wietrzenie, a materiał wtórny z ich niszczenia może przemieszczać się w osadach rzecznych na znaczną odległość. Badania szlichów

z aluwii tego obszaru wykazywały zawartość <0,01% SnO₂, a średnia zawartość cyny w złożu w Gierczynie dochodzi do 2% (Madziarz, Sztuk, 2006).

Lokalnie zwiększona zawartość cyny (do 1,2 mg/kg) zaznaczająca się w glebach terenu między dolinami Soły i Skawy może mieć związek z mineralizacją skał macierzystych gleb w Karpatach fliszowych.

W glebach łąkowych rozwiniętych na osadach aluwialnych Odry (poniżej Wrocławia i ujścia Bystrzycy) zawartość cyny osiąga 2 mg/kg. Źródłem metalu mogą być zarówno

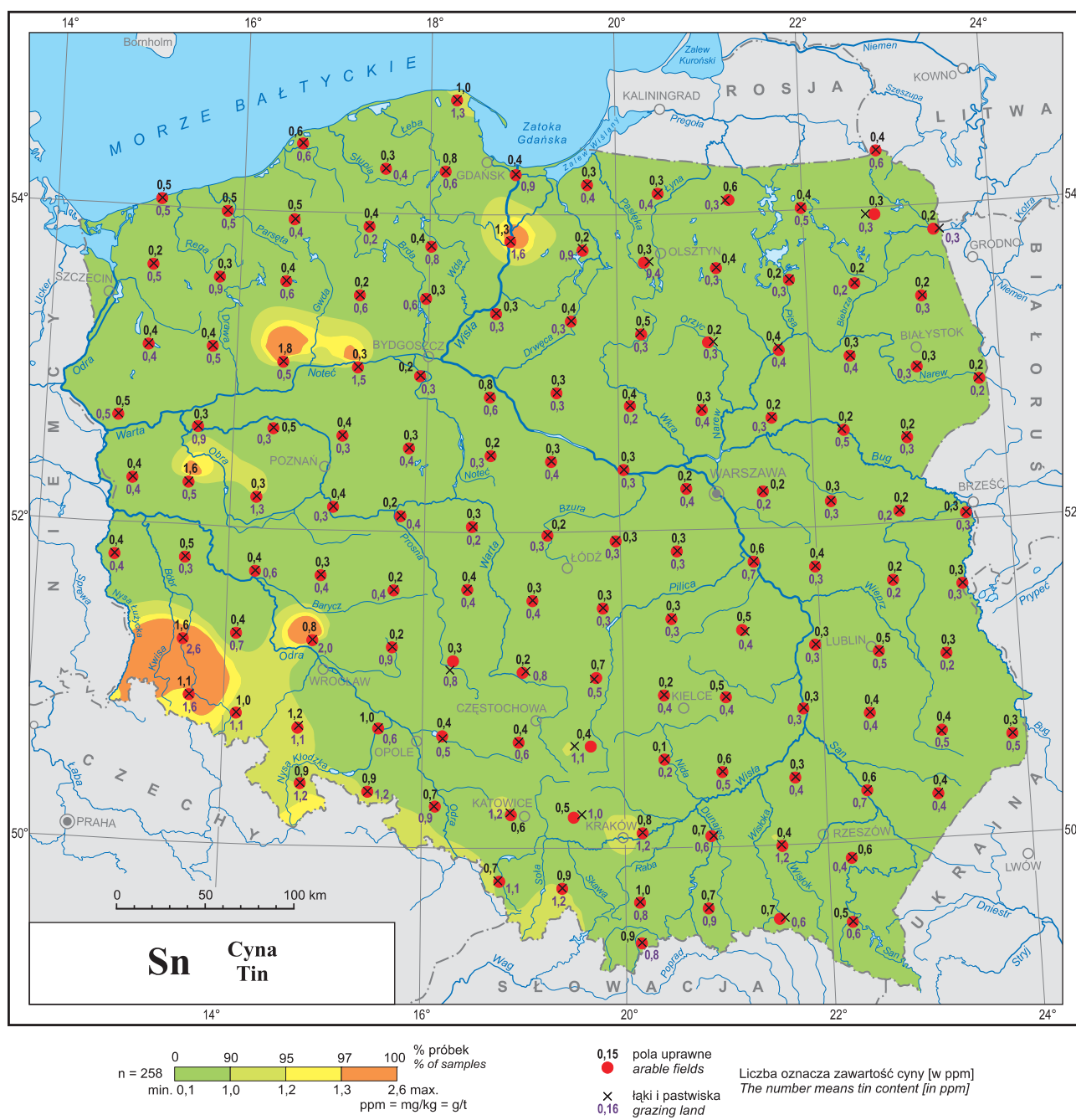


Fig 2. Zawartość cyny w glebach

Tin content in soils

osady Bystrzycy drenującej utwory Sudetów, jak i ścieki przemysłowe Wrocławia. Na Dolnym Śląsku w wielu rejonach stwierdzano przejawy wystąpień kasyterytu bez znaczenia przemysłowego (Jaskólski, 1960; Lis, Sylwestrzak, 1986), które mogą powodować wzbogacenie osadów w ten minerał. We Wrocławiu działają zakłady przemysłu chemicznego, metalurgicznego, samochodowego, spożywczego oraz elektrociepłowni. Ścieki przemysłowe odprowadzane są w większości do miejskich urządzeń kanalizacyjnych, a następnie do Odry. Źródłem najpoważniejszych emisji zanieczyszczeń pyłowych są elektrociepłownie (Pasieczna

2003), rozpraszające pyły ze spalania węgla, które mogą zawierać cynę.

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

PODSUMOWANIE

Decydującym czynnikiem wpływającym na zawartość molibdenu i cyny w glebach użytkowanych rolniczo jest skład chemiczny skał odsłaniających się na powierzchni. W naturalnym tle geochemicznym wyraźnie dają się wyróżnić dwie prowincje geochemiczne: północna i południowa, związane z budową geologiczną kraju. Gleby prowincji północnej (Niziu Polskiego) wytworzone z piaszczystych utworów wodnolodowcowych i rzecznych czwartorzędu zawierają małe ilości tych pierwiastków.

Dla geochemicznej prowincji południowej zaznacza się odmienną geochemiczną molibdenu i cyny. Gleby Karpat

(rozwinęte na utworach fliszowych) charakteryzują się wzbogaceniem w molibden, a gleby Sudetów (rozwinęte na skałach magmowych i metamorficznych, często z licznymi przejawami mineralizacji) – wzbogaceniem w cynę.

Lokalne anomalie molibdenu i cyny w glebach Niziu Polskiego mają charakter antropogeniczny. Ich głównym źródłem są zrzuty ścieków przemysłowych.

Dziękuję za pomoc przy opracowaniu załączników graficznych Wojciechowi Markowskiemu i Włodzimierzowi Ogródowczykowi.

LITERATURA

- ATLAS zanieczyszczenia rzek w Polsce, 1990–1992, 1993 — Biblioteka Monitoringu Środowiska, Gł. Inspekt. Ochr. Środ., Warszawa.
- BARTH N., PÄLCHEN W., RANK G., HEILMANN H., 1996 — Bodenatlas des Freistaates Sachsen. Teil 1. Freistaat Sachsen. Landesamt für Umwelt und Geologie, Dresden.
- BHATTACHARYYA S., DONAHOE R.J., PATEL D., 2009 — Experimental study of chemical treatment of coal fly ash to reduce the mobility of priority trace elements. *Fuel*, **88**: 1173–1184.
- BOJAKOWSKA I., BORUCKI J., 1994 — Molybdenum in stream sediment on the area of occurrence of the Dukla Folds and their margin. *Geol. Quart.*, **38**, 1: 155–168.
- BOHDZIEWICZ L., PAZDRO Z., WRÓBEL B; zaktualizował MOJSKI J.E., 1980 — Mapa geologiczna Polski 1:200 000, ark. Puck. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- CHODĄN J., GRZESIUK W., MIROWSKI Z., 1984 — Zarys gleboznawstwa i chemii rolniej. PWN, Warszawa.
- ČURLIK J., ŠEFČIK P., 1999 — Geochemical atlas of the Slovak Republic. Soils. Ministry of the Environment of the Slovak Republic.
- CWOJDZIŃSKI S., 2012 — Charakterystyka budowy geologicznej Dolnego Śląska. <http://pgi.gov.pl/oddzial-dolnoslaski.html>.
- DE VOS W., TARVAINEN T. (red.), 2006 — Geochemical atlas of Europe. Part 2, Geological Survey of Finland, Espoo.
- ENZMANN R.D., 1972 — Molybdenum: element and geochemistry. *W: The encyclopedia of geochemistry and environmental sciences*. Van Nostrand Reinhold Co, New York.
- GREGORAUSKIENĖ V., KADŪNAS V., 2000 — Chemical composition of soil land lake sediments – an indicator of geological processes in Lithuania. *Geol. Quart.*, **44**, 4: 347–354.
- GUCWA I., WIESER T., 1980 — Geochemia i mineralogia skał osadowych fliszu karpackiego zasobnych w materię organiczną. *Pr. Miner.*, **69**: 1–43.
- JASKÓLSKI S., 1960 — Rudy cyny i kobaltu. *Biul. Inst. Geol.*, **178**: 323–334.
- KABATA-PENDIAS A., MUKHERJEE A.B., 2007 — Trace elements from soil to human. Springer.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H., 1999 — Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN, Warszawa.
- KADŪNAS V., BUDAVIČIUS R., GREGORAUSKIENĖ V., KATINAS V., KLIAUGIENE E., RADZEVIČIUS A., TARAŠKEVIČIUS R., 1999 — Geochemical atlas of Lithuania. Geological Survey of Lithuania. Geol. Inst., Vilnius.
- KOLJONEN T. (red.), 1992 — The geochemical atlas of Finland. Part 2: Till. Geol. Survey of Finland, Espoo.
- LIS J., SYLWESTRZAK H., 1986 — Minerality Dolnego Śląska. Wyd. Geol., Warszawa.

- LLORENS J.F., FERNANDEZ J.L., QUEROL X., 2000 — The fate of trace elements in a large coal-fired power plant. *Environ. Geol.*, **40**: 409–416.
- MIGASZEWSKI Z., GAŁUSZKA A., 2003 — Zarys geochemii środowiska. Wyd. Akad. Świętokrz. w Kielcach.
- MADZIARZ M., SZTUK H., 2006 — Eksploatacja rud cyny w Górach Izerskich: historia czy perspektywa dla regionu. *Pr. Nauk. Inst. Gór. P. Wroc.*, **117**, 32.
- PANDEY V.C., ABHILASH P.C., UPADHYAY R.N., TEWARI D.D., 2009 — Application of fly ash on the growth performance and translocation of toxic heavy metals within *Cajanus cajan* L.: Implication for safe utilization of fly ash for agricultural production. *J. Haz. Mat.*, **166**: 255–259.
- PARAFINIUK J., 2005 — Minerality; systematyczny katalog. TG „Spirifer”, Warszawa.
- PASIECZNA A., 2003 — Atlas zanieczyszczeń gleb miejskich w Polsce. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- PASIECZNA A., KWECKO P., 2010 — Projekt GEMAS – zdjęcie geochemiczne gleb użytkowanych rolniczo i łąk w Europie. *Prz. Geol.*, **57**, 5: 397–400.
- PAULO A., STRZELSKA-SMAKOWSKA B., 1994 — Cyna w ostatniej dekadzie XX wieku. *Prz. Geol.*, **42**, 9: 841–855.
- POLAŃSKI A., 1974 — Geochemia i surowce mineralne. Wyd. Geol., Warszawa.
- REIMANN C., ÄYRÄS S., CHEKUSIN V., BOGATYREV I., BOYD R., CARITAT P., DUTTER R., FINNE T.E., HALLE-RAKER J.H., JÆGER Ø., KASHULINA G., LEHTO O., NIS-KAVAARA H., PAVLOV V., RÄISÄNEN M.L., STRAND T., VOLDEN T., 1998 — Environmental geochemical atlas of the Central Barents Region. Geol. Survey of Norway, Trondheim.
- REIMANN C., SIEWERS U., TARVAINEN T., BITUKOVA L., ERIKSSON J., GILUCIS A., GREGORAUSKIENE V., LUKASHEV V.K., MARTINIAN N.N., PASIECZNA A., 2003 — Agricultural soils in Northern Europe: A Geochemical Atlas. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe und Staatliche Geologische Dienste in der Bundesrepublik Deutschland, Hannover.
- SAWICKI L. (red.), 1965 — Mapa geologiczna regionu dolnośląskiego w skali 1:200 000. Wyd. Geol., Warszawa.
- SKOMPSKI S., 2000 — Objasnienia do Szczegółowej Mapy Geologicznej Polski 1:50 000, ark. Puck. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- STANISŁAWSKA-GULBIAK E., 2008 — Wpływ niektórych czynników glebowych na efekty dolistnego nawożenia rzepaku ozimego molibdenem. *Annales UMCS*, **13**, 4: 65–71.
- WRÓBEL S., NOWAK W., 2010 — Reakcja buraka cukrowego na nawożenie molibdenem w zależności od formy chemicznej stosowanych nawozów azotowych. *Fragm. Agron.*, **27**, 4: 169–179.
- ZASOBY wód regionu wodnego Warty, 2012. <http://www.poznan.rzgw.gov.pl/>.

SUMMARY

The geochemical research has been conducted to evaluate molybdenum and tin content in topsoil of Poland, because these elements can be used as environmental pollution indicators, especially in areas without mineralization. The topsoil (0.0–0.2 m) samples were collected at a low sampling density (1 sample per 2500 km²). The content of Mo and Sn was determined using the ICP-AES method, following *aqua regia* digestion at the ACME laboratory (Canada).

Molybdenum geochemical background is clearly differentiated in the Polish territory (0.05–0.75 mg/kg). The topsoil in most part of the country contains below 0.45 mg/kg of molybdenum (Fig. 1). A regional enrichment (0.45–0.60 mg/kg) in molybdenum occurs in the Carpathians and their foredeep. In the Carpathians, the molybdenum contents locally exceeded 0.75 mg/kg. The most probable source of molybdenum is the silica-clayey-marly Menilite Beds which contain bitumens, pyroclastic admixture and metals.

Local anthropogenic anomalies of molybdenum were found in topsoil developed on alluvial deposits in the Polish Lowland.

The tin content in the majority of topsoil does not exceed 1 mg/kg (Fig. 2); and the average is 0.4 mg/kg. Enrichment in this element (1.0–1.2 mg/kg) is observed in some areas of the Sudetes; and between the Bóbr River and Kwisa River valleys, there is a tin anomaly (>2.6 mg/kg). In this area, the anomaly is related to the occurrence of cassiterite depo-

sits hosted in quartzite-sericite-chlorite shales in the Izerskie Mts. (Jaskólski, 1960; Madziarz, Sztuk, 2006).

The most pronounced tin anomalies in the Polish Lowland are sourced from industrial sewage discharges from the metals industry (mainly electroplating processes), dyeing, production of plastics, pesticides and dispersion of dust from coal combustion.

The geochemical studies revealed that the natural (geological) factor determining molybdenum and tin contents in topsoil is the chemical composition of parent rocks. Two geochemical provinces – southern and northern, related to the geological structure of the country, can be clearly identified within the natural geochemical background. Topsoil of the northern province (Polish Lowland), developed from Quaternary glaciofluvial sandy deposits, contain small amounts of molybdenum and tin.

In the southern province, there is variability in molybdenum and tin distribution. The soils of the Carpathians (developed from flysch deposits) are characterized by enrichment in molybdenum, and the soils of the Sudetes (developed on igneous and metamorphic rocks, often with many manifestations of mineralization) are enriched in tin.

Local molybdenum and tin anomalies in the soils of the Polish Lowland are of anthropogenic origin. Their main sources are industrial sewage discharges.