



You have downloaded a document from  
**RE-BUŚ**  
repository of the University of Silesia in Katowice

**Title:** Metale ciężkie w środowisku glebowym olkuskiego rejonu eksploatacji rud Zn-Pb

**Author:** Jerzy Cabała

**Citation style:** Cabała Jerzy. (2009). Metale ciężkie w środowisku glebowym olkuskiego rejonu eksploatacji rud Zn-Pb. Katowice : Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego.



Uznanie autorstwa - Użycie niekomercyjne - Bez utworów zależnych Polska - Licencja ta zezwala na rozpowszechnianie, przedstawianie i wykonywanie utworu jedynie w celach niekomercyjnych oraz pod warunkiem zachowania go w oryginalnej postaci (nie tworzenia utworów zależnych).



UNIwersytet ŚLĄSKI  
W KATOWICACH



Biblioteka  
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego

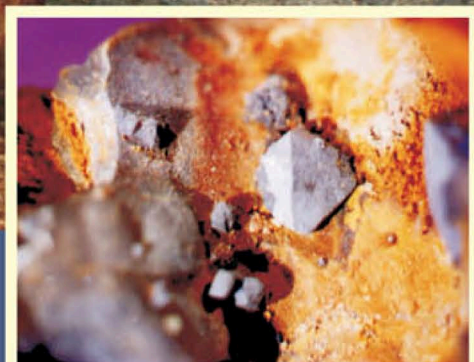
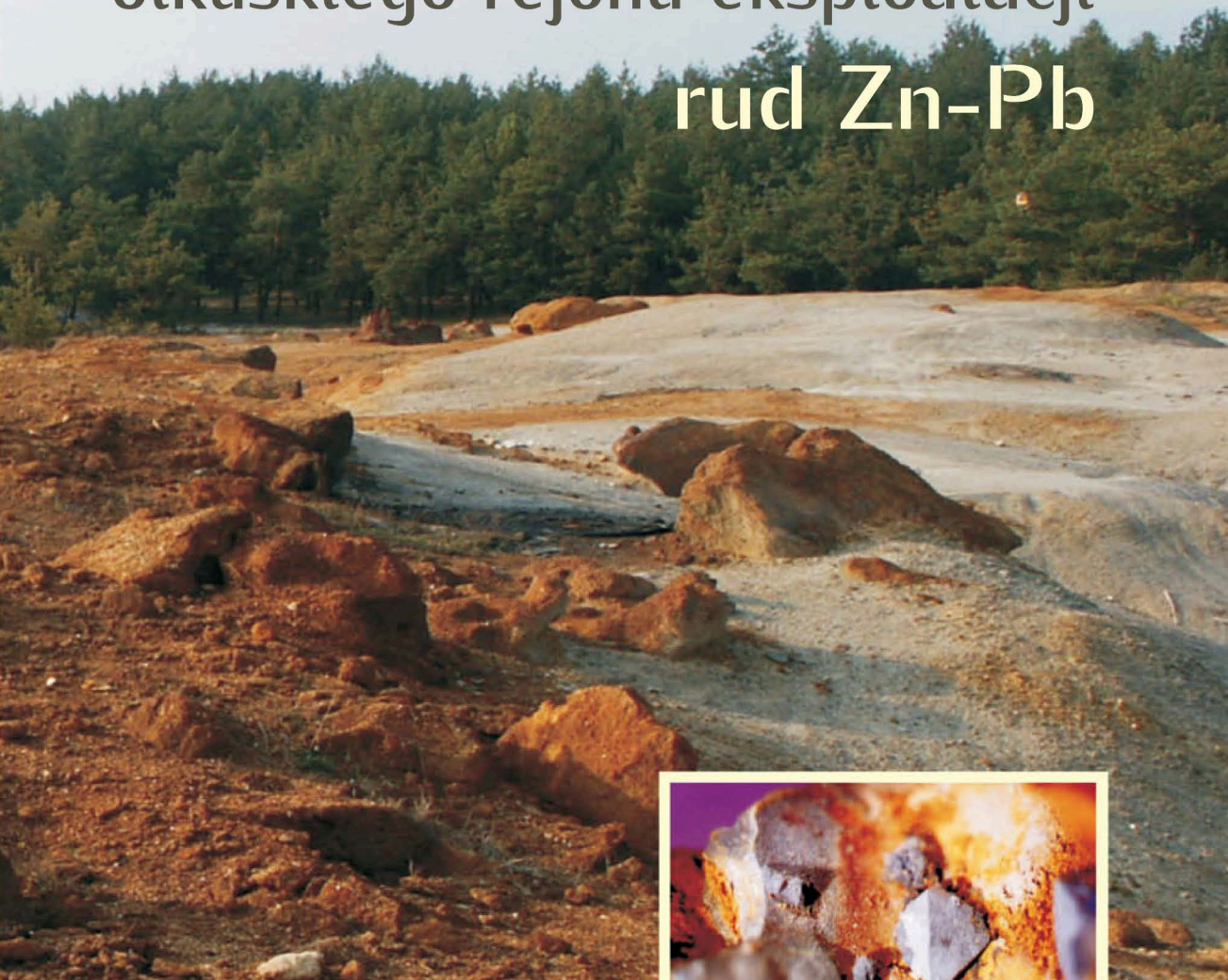
Jerzy Cabata

# Metale ciężkie

w środowisku glebowym

olkuskiego rejonu eksploatacji

rud Zn-Pb



Wydawnictwo  
Uniwersytetu Śląskiego  
Katowice 2009

**Metale ciężkie  
w środowisku glebowym  
olkuskiego rejonu eksploatacji  
rud Zn-Pb**



NR 2729

**Jerzy Cabała**

**Metale ciężkie  
w środowisku glebowym  
olkuskiego rejonu eksploatacji  
rud Zn-Pb**



Wydawnictwo  
Uniwersytetu Śląskiego  
Katowice 2009

Redaktor serii: Nauki o Ziemi  
Andrzej T. Jankowski

Recenzenci  
Maria Sass-Gustkiewicz, Jerzy Weber

Publikacja będzie dostępna — po wyczerpaniu nakładu — w wersji internetowej:

Śląska Biblioteka Cyfrowa  
**[www.sbc.org.pl](http://www.sbc.org.pl)**

## Spis treści

1. Wstęp . . . . .	7
2. Przegląd literatury . . . . .	10
2.1. Geologia, mineralogia i geochemia śląsko-krakowskich złóż Zn-Pb . . . . .	10
2.2. Historyczna i współczesna eksploatacja rud Zn-Pb . . . . .	20
2.3. Cynk, ołów, kadm i tal w środowisku glebowym . . . . .	25
3. Materiał, metody i rejony badań . . . . .	31
3.1. Materiał badawczy . . . . .	32
3.2. Fazowe badania rentgenowskie . . . . .	33
3.3. Badania chemiczne . . . . .	34
3.4. Badania submikroskopowe . . . . .	34
3.5. Charakterystyka miejsc i źródeł zanieczyszczenia gleb . . . . .	35
3.5.1. Tereny historycznej eksploatacji rud Zn-Pb . . . . .	35
3.5.2. Współczesne składowiska odpadów poflotacyjnych . . . . .	37
3.5.3. Odpady pohutnicze . . . . .	41
3.5.4. Odpady z historycznej przeróbki rud . . . . .	42
4. Składniki mineralne gleb z terenów zanieczyszczonych przez górnictwo i hutnictwo rud Zn-Pb. . . . .	45
4.1. Metalonośne składniki mineralne w ryzosferze . . . . .	50
4.1.1. Minerale żelaza . . . . .	52
4.1.2. Minerale cynku . . . . .	54
4.1.3. Minerale ołowiu . . . . .	57
4.1.4. Minerale zawierające kadm, mangan oraz inne metale i metaloidy . . . . .	59
4.2. Metalonośne, syntetyczne formy kuliste . . . . .	64
4.3. Wtórne składniki mineralne . . . . .	69
4.3.1. Polimineralne, metalonośne polewy, naskorupienia i nacieki . . . . .	69
4.3.2. Siarczany wapnia, żelaza i ołowiu . . . . .	71
4.3.3. Węglany wapnia, krzemionka . . . . .	75

5. Koncentracje metali ciężkich w powierzchniowej warstwie gleb . . .	77
5.1. Wpływ źródeł emisji na poziom koncentracji metali . . . . .	78
5.2. Koncentracje metali we frakcjach ziarnowych gleb . . . . .	82
5.3. Tereny historycznej przeróbki rud Zn-Pb . . . . .	87
6. Dyskusja wyników . . . . .	92
7. Wnioski . . . . .	108
Literatura . . . . .	110
Summary . . . . .	125
Резюме . . . . .	128



# 1. Wstęp

Rozwój cywilizacyjny wiąże się ze wzrostem zapotrzebowania na kopaliny mineralne. Wśród wielu surowców szczególną rolę odgrywają rudy metali. Wyjątkowo duży wzrost popytu na metale miał miejsce w XX wieku. W okresie stu lat roczna globalna produkcja cynku wzrosła z kilkuset tysięcy do ponad 10 mln ton (IZA 2005). Wielka skala przemysłowej eksploatacji i przeróbki rud prowadzi do zanieczyszczania środowiska naturalnego. Największe ilości metali ciężkich są emitowane do środowiska w obszarach wydobywania i hutniczej przeróbki rud Zn-Pb, Cu, Co, Ni i Fe, produkcji cementu oraz przemysłowego spalania węgla. W Polsce wpływ metali ciężkich na środowisko najwyraźniej zaznacza się wokół kopalń i hut miedzi na Dolnym Śląsku (KOWALIŃSKI, WEBER, 1988; KABALA, SINGH, 2001) oraz cynku i ołowiu w rejonie śląsko-krakowskim (TRAFAS i in., 1990; DUDKA i in., 1995; HELIOS-RYBICKA, 1996; ULLRICH i in., 1999; CABALA, Teper, 2007). Na terenach zanieczyszczonych przez górnictwo i hutnictwo rud szczególnie wysokie ładunki Zn, Pb, Cd, Tl i As są transferowane do gleb i stanowią realne zagrożenie dla środowiska przyrodniczego (WILSON, BELL, 1996; CAPPUYNS i in., 2006a). Problematyka ta jest ważna, ponieważ metale nagromadzone w glebach zanieczyszczonych przez hutnictwo mogą oddziaływać na środowisko co najmniej przez okres kolejnych 200 lat (DEGRYSE, SMOLDERS, 2006).

Bliska perspektywa zakończenia eksploatacji rud Zn-Pb w Polsce (CABALA, 2000; KULCZYCKA, MITCHELL, 2004) skłania do zwrócenia uwagi na przekształcenia środowiska i jego zanieczyszczenie spowodowane wieloletnią eksploatacją rud Pb-Ag oraz Zn-Pb. Z uwagi na ilość nagromadzonych metali oraz formy występowania przede wszystkim ważna jest powierzchniowa warstwa gleby. Badania mineralogiczne i geochemiczne gleb zanieczyszczonych metalami dostarczają istotnych informacji na temat kierunków przemian chemicznych oraz aktywności metali. Jak wynika z prac A. CHLOPECKIEJ i in. (1996) oraz M.J. WILSON, N. BELL (1996), badania te mają także duże znaczenie jeśli cho-

dzi o ocenę biodostępności jonów metali ciężkich. Na obszarach historycznego górnictwa i hutnictwa metale ciężkie, takie jak: Zn, Pb, Cd i Tl, występują w skomplikowanych, także syntetycznych formach, z których mogą być łatwo ługowane do roztworów glebowych (LI, THORNTON, 2001).

Cynk, ołów, kadm i tal są bioaktywne (KABATA-PENDIAS, PENDIAS, 1992; NRIAGU, PACYNA, 1988), mogą przenikać do łańcuchów troficznych, co wiąże się z niekorzystnym, toksycznym wpływem na organizmy żywe oraz zdrowie ludzi (WHO, 1988; APPLETON i in., 1996; TARKOWSKI i in., 2003; GULSON i in., 2004). Badania biologiczne prowadzone w rejonie śląsko-krakowskim jednoznacznie wskazują na wysokie zawartości biodostępnych frakcji takich metali, jak: Zn, Pb, Cd i Tl (SAWICKA-KAPUSTA i in., 1990; DUDKA i in., 1995). Podwyższone koncentracje Zn, Pb i Cd stwierdzono w roślinach (GZYL, 1990; WIERZBICKA i in., 2004), organizmach owadów (FIALKOWSKI, RAINBOW, 2006), dżdżownic (ŁASZCZYCA i in., 2004; ROŻEN, 2006) oraz gryzoni (APPLETON i in., 2000; DAMEK-POPRAWA, SAWICKA-KAPUSTA, 2003).

Rośliny oraz mikro- i mezofauna, ze względu na swe funkcje życiowe, szczególnie mocno są związane z ośrodkiem glebowym. Wysoka biokoncentracja Zn, Pb, Cd i Tl zależy nie tylko od specyficznych cech organizmów żywych, duże znaczenie ma także ilość metali oraz formy, w jakich występują w glebie. Przeważająca część przemian chemicznych minerałów zawierających metale zachodzi w powierzchniowej warstwie gleb (WANG, BENOIT, 1997). Wyjątkowo ważną rolę w biogeochemicznym obiegu pierwiastków odgrywa aktywna biologicznie ryzosfera. Korzenie oraz związane z nimi symbiotyczne grzyby i autochtoniczna flora bakteryjna oddziałują na chemizm ryzosfery, przyczyniają się do uruchomienia jonów metali ciężkich oraz biomineralizacji materii organicznej (MARSCHNER, RÖMHELD, 1996; COURCHESNE, GOBRAN, 1997; GOBRAN i in., 1999; MARTIN i in., 2004). Badania ryzosfery zanieczyszczonej metalami ciężkimi mogą dostarczyć interesujących informacji na temat właściwości submikroskopowych metalonośnych faz, które mogą formować się w wyniku biotycznego oddziaływania korzeni, grzybów i bakterii na roztwory glebowe.

W polskich glebach zanieczyszczonych przez górnictwo i hutnictwo rud Zn-Pb dotąd nie prowadzono kompleksowych i szczegółowych badań opartych na metodach mikroskopii skaningowej (SEM), fazowych badaniach rentgenowskich (XRD) oraz chemicznych (ASA). Na przydatność nowoczesnych metod skaningowych w środowiskowych badaniach gleb zanieczyszczonych przez hutnictwo metali zwraca uwagę wielu badaczy (WEBER, 1995; ADAMO i in., 1996; MANCEAU i in., 2000; VENDITTI i in., 2000b; BUATIER i in., 2001; ISAURE i in., 2002; ROBERTS i in., 2002). Analiza i właściwa interpretacja wyników badań SEM jest bardzo trudna, ponieważ minerały występujące w środowisku glebowym są narażone na oddziaływanie wielu geo- i biochemicznych czynników, które mogą zmieniać ich chemizm oraz cechy strukturalne. Aby osiągnąć cele badawcze, autor wyznaczył sobie kilka zadań; do najważniejszych z nich należą:

- rozpoznanie składu chemicznego i cech mikroskopowych metalonośnych składników występujących w powierzchniowej warstwie gleby na terenach zanieczyszczonych przez współczesne oraz historyczne górnictwo i hutnictwo rud Zn-Pb;
- zbadanie, czy duża częstotliwość występowania metalonośnych ziaren w obrazach z mikroskopu skaningowego koreluje z wysokimi koncentracjami niektórych metali ciężkich, np.: Zn, Pb, Mn, Cd;
- rozpoznanie form i chemizmu wtórnych metalonośnych agregatów powstałych na korzeniach i w ryzosferze;
- określenie rozmieszczenia metali ciężkich w drobnoziarnistych frakcjach gleb pochodzących z warstwy powierzchniowej;
- zdefiniowanie zmian składu mineralnego i zawartości Zn, Pb, Fe, Cd, Tl w glebach w funkcji odległości od źródeł emisji zanieczyszczeń;
- ocena przydatności mikroskopii skaningowej (BSE, EDS) do badań składu mineralnego i (bio)geochemicznych przemian w glebie zanieczyszczonej składnikami zawierającymi metale ciężkie.

Celem badań było określenie prawidłowości występowania minerałów metalonośnych w najsilniej zanieczyszczonej, powierzchniowej warstwie gleby rejonu olkuskiego i poznanie zróżnicowania submikroskopowych cech poszczególnych metalonośnych składników mineralnych. Szczególnie ważne były badania wtórnych agregatów mineralnych występujących na korzeniach roślin, które mogły powstać w okresie ich wegetacji. Identyfikacja kulistych, metalonośnych agregatów miała ustalić rolę emisji pyłów hutniczych w zanieczyszczeniu powierzchniowej warstwy gleby w rejonie olkuskim.

*Panu Profesorowi Wacławowi M. Zuberkowi, kierownikowi Katedry Geologii Stosowanej na Wydziale Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego, dziękuję za stworzenie odpowiednich warunków pracy, które pozwoliły na realizację badań. Panu Profesorowi Adamowi Idziakowi oraz Panu Profesorowi Leszkowi Teperowi jestem wdzięczny za konsultacje naukowe i konstruktywne uwagi pomocne w trakcie pisania pracy.*

*Pragnę także podziękować Pani Profesor Marii Sass-Gustkiewicz z AGH w Krakowie oraz Panu Profesorowi Jerzemu Weberowi z Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu za podjęcie trudu recenzji oraz krytyczne uwagi, których uwzględnienie nadało ostateczny kształt tej monografii.*

*Składam również serdeczne podziękowania Pani Magister Ewie Teper za pomoc w wykonaniu badań skaningowych oraz mikroanaliz EDS. Pani Doktor Grażynie Bzowskiej jestem zobowiązany za przeprowadzenie badań rentgenowskich. Pracownikom Wydziałowego Laboratorium Analiz Wody, przede wszystkim zaś Pani Ewie Jaincie, dziękuję za wykonanie oznaczeń zawartości metali.*

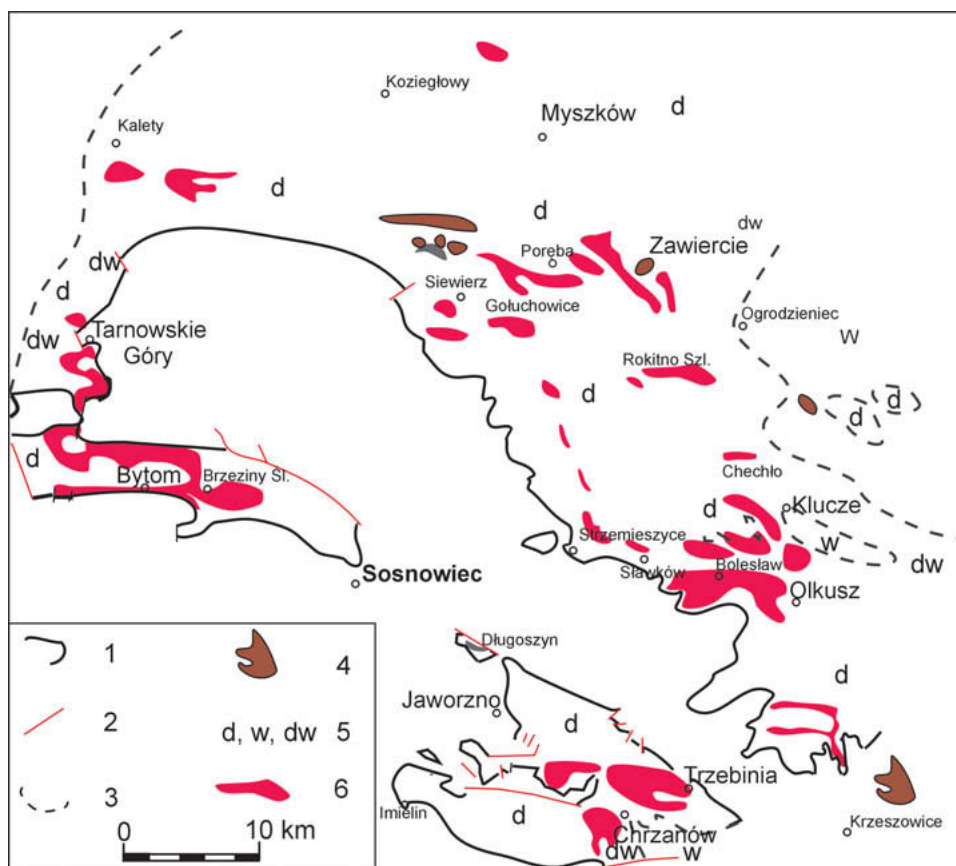
## 2. Przegląd literatury

### 2.1. Geologia, mineralogia i geochemia śląsko-krakowskich złóż Zn-Pb

Metale ciężkie występujące w rejonie olkuskim (Zn, Pb, Fe, Cd, Tl) najczęściej są związane w minerałach kruszcowych pochodzących ze złóż rud Zn-Pb. Rozmieszczenie metali w różnych środowiskach, np. w glebach, może być prawidłowo interpretowane dzięki uwzględnieniu danych dotyczących budowy geologicznej, mineralogii i geochemii tych złóż. Złóża Zn-Pb występują na obszarze ponad 1 200 km<sup>2</sup>, obejmującym część Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (rejon bytomski, tarnogórski i chrzanowski) oraz jego północno-wschodnie obrzeżenie (rejon olkuski, siewierski i zawierciański) (rys. 1).

#### Geologia

Podłoże olkuskiego obszaru złożowego jest zbudowane ze sfałdowanych i tektonicznie zaburzonych utworów kambru, ordowiku i syluru. Powyżej zalega dużej miąższości kompleks piaskowcowo-węglanowych skał dewonu oraz węglanowych i ilasto-piaskowcowych skał dolnego i górnego karbonu (BUKOWY, 1974). Na spenepienizowanej powierzchni paleozoicznej zalegają utwory permu, triasu i jury. Mineralizacja cynkowo-ołowiowa jest związana z epigenetycznymi doloomitami kruszconymi. Tworzą one nieregularne horyzonty w obrębie paleosomu węglanowych skał triasu i dewonu (KUREK, 1993; GÓRCEKA, 1993; CABAŁA, 1998b; 2000). W rejonie olkuskim mineralizacja bilansowa występuje głównie w węglanowych utworach triasu, odpowiadających interwałowi stratygraficznemu od retu po środkowy wapień muszlowy (PAWŁOWSKA, 1979; NIEĆ i in., 1993;



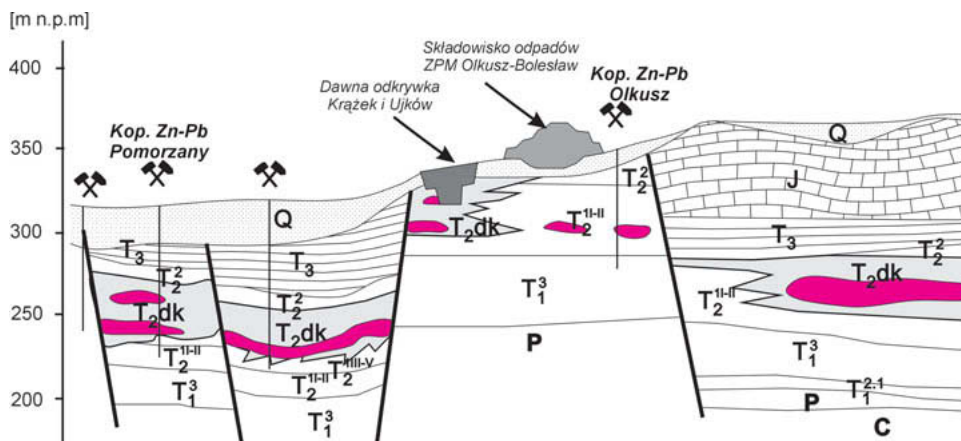
**Rys. 1.** Obszary występowania mineralizacji Zn-Pb w rejonie śląsko-krakowskim (wg GAŁKIEWICZ, ŚLIWIŃSKI, 1985, uzupełnione):

1 — krawędź erozyjna, 2 — uskoki, 3 — granica utworów zdolomityzowanych i wapieni, 4 — wypiętrzone utwory dewonu, 5 — d, w, dw — dolomity, dolomity wapieniste, wapień, 6 — strefy zmineralizowane kruszcami Zn-Pb

SASS-GUSTKIEWICZ, 1995; CABAŁA, KONSTANTYNOWICZ, 1999). W obszarach płytkiego występowania skał paleozoicznych część mineralizacji lokuje się także w dewonie, np. złoża Zawiercie, Klucze i Chechło (CABAŁA, 1990; 2000a, b). Nadkład serii złożowej tworzą dolomity diploporowe, ilaste utwory kajpru oraz wapień jury. Obniżenia morfologiczne mezozoicznej paleopowierzchni wypełniają fluwioglacjalne oraz eoliczne osady plejstocenu i holocenu (rys. 3).

Istotny wpływ na budowę geologiczną tego rejonu wywarła ewolucja tektoniczna strefy granicznej masywu górnośląskiego i bloku małopolskiego. Aktywizacja tektoniczna tej strefy wpłynęła na uformowanie się wielu dewońskich elewacji występujących na linii Zawiercie — Klucze — Dębniek (CABAŁA, 1996b; 2002; TEPER, 2007). Górnotwór zbudowany ze skał mezozoicznych uległ tektonicznej przebudowie w okresie alpejskim (GAŁKIEWICZ, 1983; KIBITLEWSKI,

1993; CABALA, 1996c). Utwory triasu i jury zostały monoklinalnie nachylone na północny wschód. Wydźwignięcie południowej i południowo-zachodniej części rejonu olkuskiego przyczyniło się do erozyjnego ścięcia utworów mezozoicznych (CABALA, 1993; 1995). W obszarach zrębów tektonicznych ścięcie erozyjne objęło utwory środkowego wapienia muszlowego i występujące w tym horyzoncie epigenetyczne dolomity kruszczońskie (rys. 2). W południowej części obszaru olkuskiego na powierzchni występują utwory retu (rys. 3), a utwory serii złożowej zostały całkowicie zerodowane (CABALA, 1987; 1993). W plejstocenie obniżenia morfologiczne i rynny erozyjne zostały wypełnione utworami ilasto-piaszczystymi. W okresie ostatnich kilku milionów lat fragmenty złóż występujące w obszarach zrębowych znalazły się w zasięgu bezpośredniego oddziaływania czynników hipergenicznych, dlatego w złożach Olkusz, Bolesław i Krzykawa część zasobów cynku i ołowiu występowała w utlenionych odmianach rud (RADWANEK-BAK, 1983; CABALA, 2001).

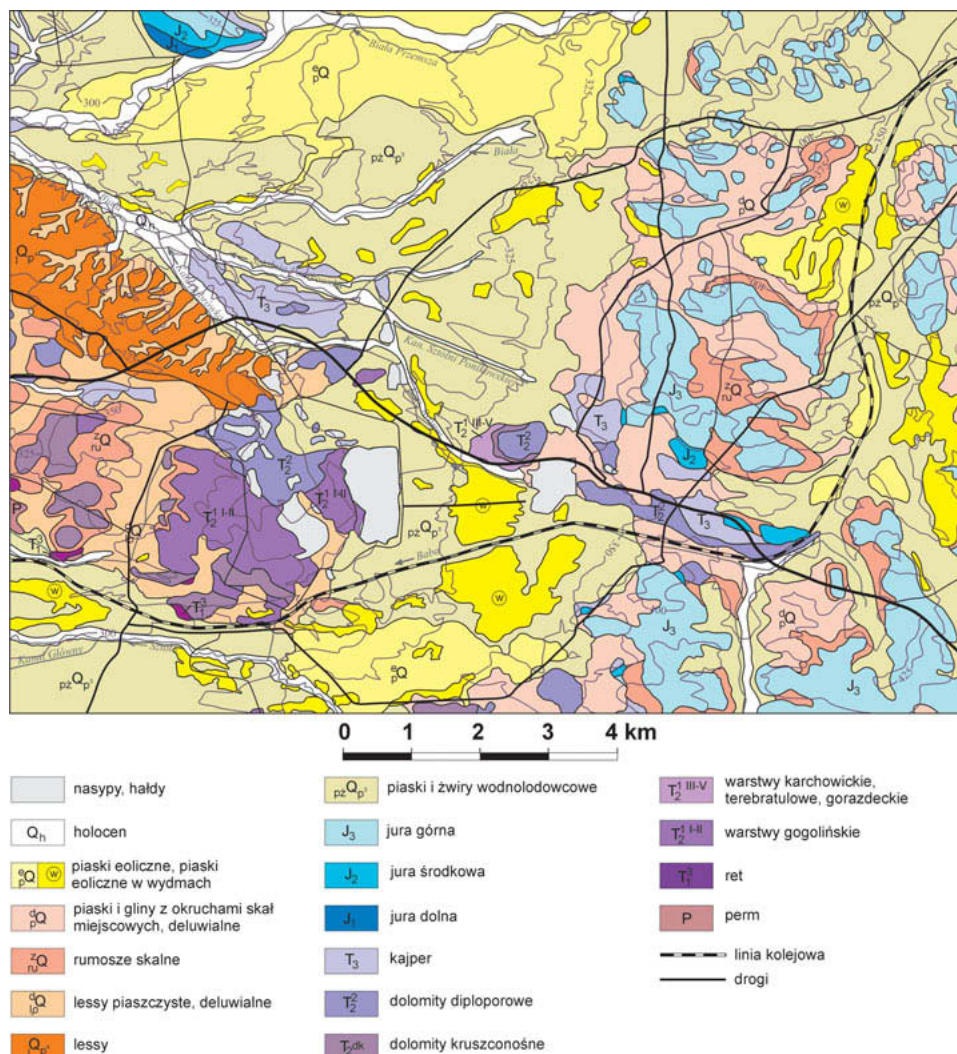


**Rys. 2.** Schematyczny przekrój geologiczny w rejonie zrębu Olkusz-Bolesław i rowu Pomorzany (CABALA, 2000b)

Czerwonym kolorem zaznaczono horyzonty rudonośne. Objasnienia jak na rys. 3

Płytkie zaleganie złóż oraz wtórne przemiany siarczków Zn-Pb-Fe zaznaczyły się powstaniem lokalnych, geochemicznych aureoli rozproszenia Zn, Pb i Cd (ŻABIŃSKI, 1964; RADWANEK-BAK, 1983; CABALA, 1987; 1993; MAYER i in., 2001). Aureole te mogą także zaznaczać się w glebach (SASS-GUSTKIEWICZ i in., 2001; TRAFAS i in., 2006).

Pokrywy glebowe w olkuskim rejonie eksploatacji złóż rud Zn-Pb są mocno zdegradowane lub całkowicie usunięte. Lokalnie występują w poziomach gleb kopalnych przykrytych kilkumetrowej grubości pokrywą piasków eolicznych. W sąsiedztwie kopalni „Olkusz-Pomorzany”, na obszarze ok. 600 ha, brak jest gleb pierwotnie występujących (TRAFAS i in., 1990). Na składowiskach najczęściej nie ma pokryw glebowych, lokalnie spotykane są industrioziemy i gleby



**Rys. 3.** Mapa geologiczna rejonu olkuskiego (KUREK, PREIDL, 1990; KUREK, PASZKOWSKI, PREIDL, 1991; KAZIUK, BEDNAREK, ZAPAŚNIK, 1976)

inicjalne. Gleby rejonu olkuskiego szczegółowo omówiono w pracy S. GRUSZCZYŃSKIEGO i in. (1990). Na wapieniach jury oraz ilasto-węglanowych utworach triasu zalegają rędziny, rzadziej reprezentowane są gleby brunatne. Tereny dawnej płytkiej eksploatacji, np. tereny pogalmanowe, charakteryzują się występowaniem inicjalnych rędzin.

W obszarze występowania plejstocenijskich utworów fluwioglacjalnych przeważają gleby różnych typów wytworzone z holocenijskich ilów, plejstocenijskich piasków fluwioglacjalnych, glin, lessów oraz triasowych wapieni i dolomitów.



## Mineralogia i geochemia

Pierwotna mineralizacja Zn-Pb miała charakter wieloetapowy (HUBICKA-PTASIŃSKA i in., 1985) i była związana z rozwojem skomplikowanego zespołu procesów dolomityzacji, brekcjowania, hydrotermalnej krystalizacji i rozpuszczania (LEACH, SANGSTER, 1993; SASS-GUSTKIEWICZ, 1996). W formowaniu się ciał rudnych znaczącą rolę odegrały tektonika i procesy krasowe (SASS-GUSTKIEWICZ, 1997). Regionalne uruchomienie procesów złożotwórczych mogło być związane z wypiętrzeniem alpejskiego górotworu Karpat (LEACH i in., 1996b). Metalonośne fluidy miały charakter niskotemperaturowy, 70–160°C (KARWOWSKI i in., 1979). Były to głęboko migrujące, ascenzyjne roztwory meteoryczne. W ich składzie 10–30% stanowiły solanki typu  $H_2O-NaCl-CaCl_2$  (HEIJLEN i in., 2003). Znaczącą rolę w powstawaniu złóż odegrała także materia organiczna (SPIRAKIS, HEYL, 1995; SASS-GUSTKIEWICZ, KWIECIŃSKA, 1999). Wiek ciał rudnych, lokalizacja źródeł magmowych oraz ich związek z tektoniką nie są ostatecznie wyjaśnione (CABAŁA, KONSTANTYNOWICZ, 1999). Główne etapy mineralizacji są datowane w szerokim interwale od górnego triasu po późny trzeciorzęd (GÓRECKA, 1993; LEACH i in., 1996b; SASS-GUSTKIEWICZ, DŻUŁYŃSKI, 1998). W. HEIJLEN i in. (2003) na podstawie datowań Rb-Sr podają, że złoża śląsko-krakowskie powstały we wczesnej kredzie ( $135 \pm 4$  mln lat).

Charakterystyczną cechą śląsko-krakowskich rud Zn-Pb, podobnie jak w przypadku innych złóż typu MVT (Mississippi Valley-type), jest prosty i stabilny skład mineralny (VIETS i in., 1996; CABAŁA, 1998b). Rudy mają tekstury impregnacyjne, brekcjowe i warstwowane rzadko żyłowe. Szerzej zostały opisane w pracach E. GÓRECKIEJ (1996) i M. SASS-GUSTKIEWICZ (1996). Głównymi minerałami kruszczowymi są tu polimorficzne odmiany siarczków cynku, ołowiu i żelaza (KUCHA, VIAENE, 1993; GÓRECKA, 1996; SASS-GUSTKIEWICZ, 1997; CABAŁA, 1998b; 2000b) (tabela 1). Siarczki cynku są wykształcone w postaci kolomorficznych i krystalicznych odmian sfalerytu i wurcytu, rzadko metakoloidalnego brunckitu (SASS-GUSTKIEWICZ, 1997; LEACH i in., 1996a; VIETS i in., 1996). Siarczki ołowiu reprezentowane są głównie przez krystaliczną galenę, rzadko spotykany jest metakoloidalny bolesławit (HARAŃCZYK, 1962). Z minerałów żelaza dominuje markasyt, podrzędnie występuje piryty i skrytokrystaliczny melnikowit. Siarczki żelaza, podobnie jak cynku, wykształcone są w odmianach krystalicznych i koloidalnych.

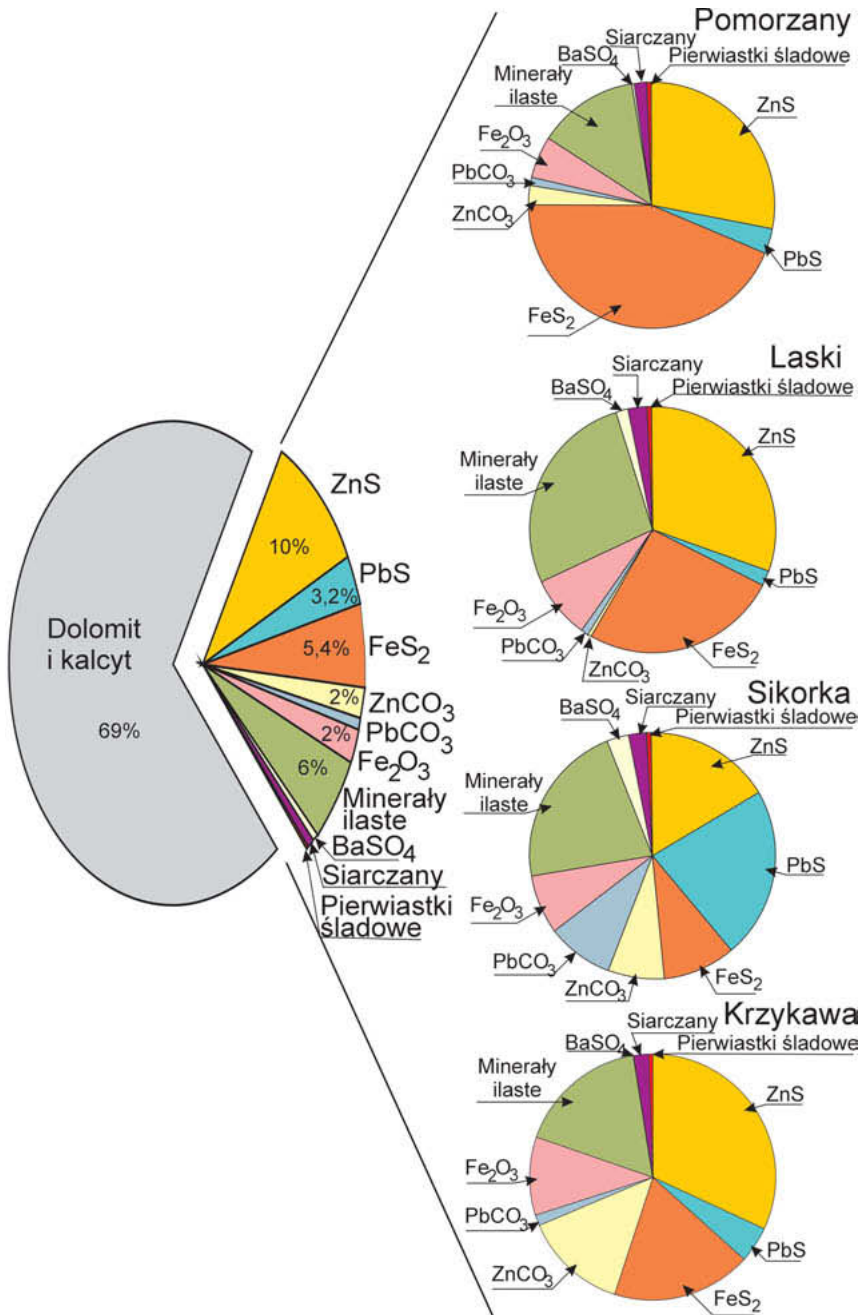
Minerały zawierające Cd i As występują rzadko (HARAŃCZYK, 1965). W składzie rud przeważają węglany; głównym składnikiem jest dolomit, podrzędnie jego odmiany ankerytowe oraz kalcyt. Do płonnych składników należą: minerały ilaste, mikrolityczna krzemionka i chalcedon (CABAŁA, 1998a). Istotne zmiany w składzie mineralnym rud w obszarach złożowych są związane z ilościowym udziałem poszczególnych siarczków Zn, Pb i Fe oraz węglanów Zn i Pb, a także tlenków Fe (rys. 4).



**Tabela 1.** Minerale występujące w śląsko-krakowskich rudach Zn-Pb

Minerał	Skład chemiczny* [pierwiastek %]
<b>Minerały płonne</b>	
Dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	O 52; Ca 21,7; Mg 13,2; C 13
D. ankerytowy, ankeryt $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$	O 46,5; Ca 19,4; Fe 16,2; C 11,6; Mg 3,5; Mn 2,6
Kalcyt $\text{CaCO}_3$	O 47,9; Ca 40; C 12
Montmorillonit $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	O 64; Si 20,4; Al 9,8; H 4; Na 0,8; Ca 0,7
Illit $(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]$	O 55; Si 25; Al 9; K 6; Mg 1,8; Fe 1,4; H 1,3
Kaolinit $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	O 55,7; Si 21,7; Al 20,9; H 1,56
Kwarc, chalcedon, $\text{SiO}_2$	O 53,2; Si 46,7
<b>Minerały pierwotne</b>	
Markasyt $\text{FeS}_2$ , piryt $\text{FeS}_2$ , melnikowit $\text{FeS}_2$	S 53,4; Fe 46,5
Sfaleryt $\alpha$ (Zn, Fe)S, brunkit (Zn, Fe)S	Zn 64; S 33; Fe 2,8
Wurcyt $\beta$ (Zn, Fe)S	Zn 60,1; S 33,2; Fe 5,7
Galena $\text{PbS}$	Pb 86,6; S 13,4
Grenokit $\text{CdS}$	Cd 77,8; S 22,2
Baryt $\text{BaSO}_4$	Ba 58,8; O 27,4; S 13,7
<b>Minerały wtórne</b>	
Smitsonit $\text{ZnCO}_3$	Zn 52,1; O 38,3; C 9,6
Monheimit (Zn, Fe) $\text{CO}_3$	Zn 32—52; Fe 0,1—20,1; O 38; C 9,6
Minrecordyt $\text{Ca}, \text{Zn} (\text{CO}_3)_2$	O 42,5; Zn 29; Ca 17,7; C 10,6
Cerusyt $\text{PbCO}_3$	Pb 77,5; O 17,9; 4,5
Getyt $\alpha$ $\text{FeO}(\text{OH})$ , lepidokrokit $\beta$ $\text{FeO}(\text{OH})$	Fe 62,8; O 36; H 1,1
Jarosyt $\text{KFe}_3 (\text{SO}_4)_2 (\text{OH})_6$	O 44,7; Fe 33,4; S 12,8; K 7,8; H 1,2
Plumbojarosyt $\text{PbFe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$	O 39,6; Fe 29,6; Pb 18,3; S 11,3; H 1,1
Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	O 55,7; Ca 23,3; S 18,6; H 2,3
Rozenit $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	O 57,1; Fe 24,9; S 14,3; H 3,6
Kopiapit $\text{Fe}^{++}\text{Fe}^{+++}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	O 58,8; Fe 22,3; S 15,4; H 3,4
Melanteryt $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	O 63,3; Fe 20,1; S 11,5; H 5
Szomolnokit $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	O 47; Fe 32,8; S 18,8; H 1,2
Bianchit $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	O 59,9; Zn 18,4; S 12; Fe 5,2; H 4,5
Anglezyt $\text{PbSO}_4$	Pb 68,3; O 21,1; S 10,5
Goslaryt $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	O 61,2; Zn 22,7; S 11,1; H 4,9
Hemimorfit $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Zn 54,3; O 33,2; Si 11,6; H 0,8

\* Zawartość % pierwiastków w minerałach (wg BAYLISS, 1989; DEORE, NAVROTSKY, 2006; DUDA, REJL, 1990; DROUET, NAVROTSKY, 2003; GOLDSMITH i in., 1962; HEANEY, VEULEN, 1991; RANSOM, HELGESON, 1993).



**Rys. 4.** Średni skład mineralny rud w olkuskich złożach Zn-Pb (na podstawie pełnych analiz chemicznych rud bilansowych z N otworów wiertniczych; wg J. CABAŁA, 2000b, uzupełnione)

N = 618, Pomorzany N = 108, Laski N = 79, Sikorka N = 54, Krzykawa N = 55

## Pierwiastki śladowe

Z minerałami występującymi w złożach olkuskich związane są charakterystyczne zespoły pierwiastków, wśród których szczególne znaczenie dla środowiska mają metale ciężkie, np.: Pb, Zn, Fe, Mn, Cd i Ba (tabela 1). Pierwiastki te mają wysokie masy atomowe ( $> 50$ ), dlatego są łatwe do identyfikacji metodami fluorescencji rentgenowskiej. Oprócz Zn, Pb i Fe, do pierwiastków typochemicznych dla złóż MVT należą: Cd, Tl, As, Ag (VIETS i in., 1996; CABAŁA, 1996a). W rudach Zn-Pb wyższe niż klarki w skałach węglanowych są także zawartości Ge, Ga, In, Se, Cu i Co (CABAŁA, KONSTANTYNOWICZ, 1999). Pierwiastki śladowe rzadko tworzą własne fazy mineralne, często są związane w sieci krystalicznej siarczków Zn-Pb-Fe (HARAŃCZYK, 1962; CABAŁA, 1996a; MAYER, SASS-GUSTKIEWICZ, 1998).

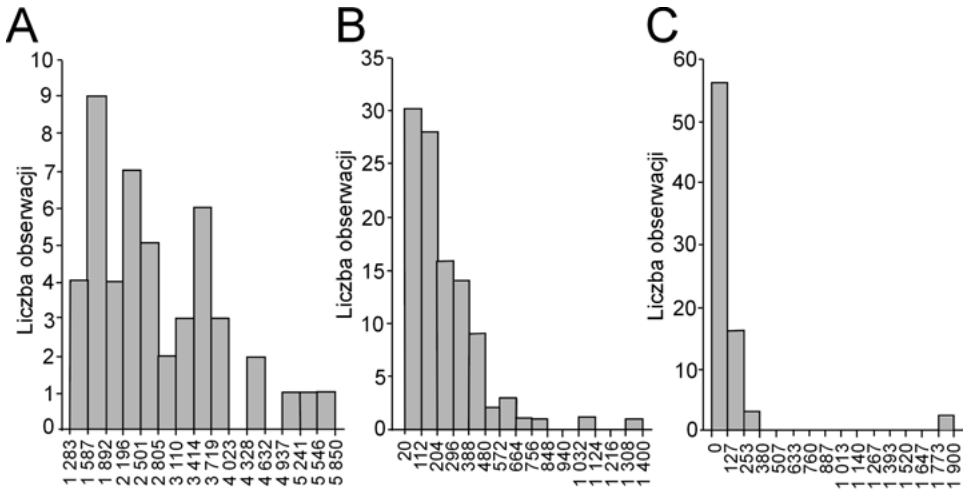
Generacje poszczególnych siarczków Zn, Pb i Fe różnią się zawartościami pierwiastków śladowych (HUBICKA-PTASIŃSKA i in., 1985; GÓRECKA, 1996; MAYER, SASS-GUSTKIEWICZ, 1998). Pierwotna zmienność składu pierwiastkowego jest uwarunkowana chemizmem roztworów złożotwórczych, a wtórna — rozwojem geochemicznych procesów utlenienia rud Zn-Pb (ŻABIŃSKI, 1960; 1964; SUTLEY i in., 1999; CABAŁA, 2000b).

## Kadm

Koncentracje kadmu w sfalerytach śląsko-krakowskich złóż dochodzą do 10 000 mg kg<sup>-1</sup> (VIETS i in., 1996; MAYER, SASS-GUSTKIEWICZ, 1998). H. KUCHA i in. (2001) w różnych odmianach blend określili bardzo zmienne zawartości tego metalu, od 700 mg kg<sup>-1</sup> do 5 400 mg kg<sup>-1</sup>. Badania przeprowadzone przez autora niniejszej pracy wskazują, że wysokoprocentowe rudy sfalerytowe ze złoża Pomorzany zawierają od 1 283 mg kg<sup>-1</sup> do 5 850 mg kg<sup>-1</sup> kadmu (rys. 5A). Poziom koncentracji Cd w eksploatowanych rudach (rys. 5B) rzadko przekracza 1 000 mg kg<sup>-1</sup>. Najmniej kadmu występuje w markasytowych odmianach rud (rys. 5C).

## Tal

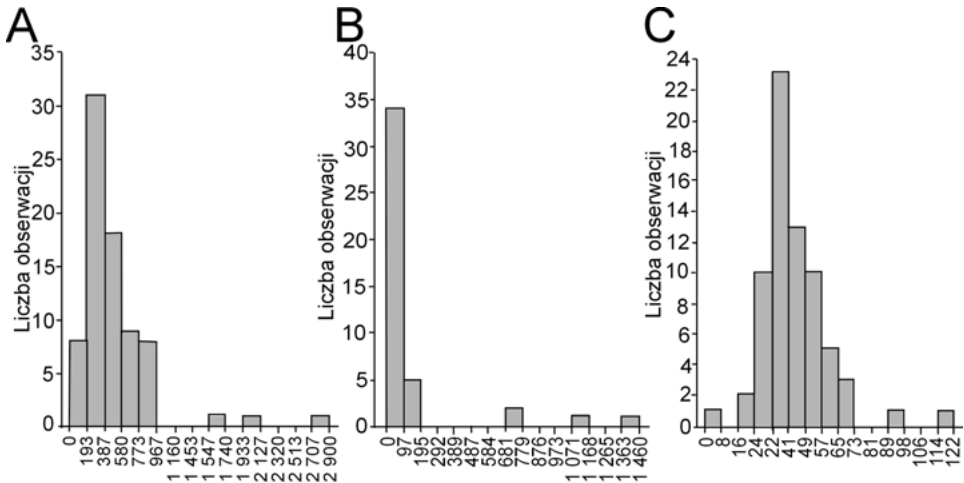
Najwyższe koncentracje tego metalu są związane z talonośnymi siarkosolami: jordanitem, gratonitem i dufrenoisytem. Minerale te stwierdzono w rudach z kopalń bytomskich (RAMDOHR, 1942; HARAŃCZYK, 1958; 1965). W sfalerytach z Klucz koncentracje Tl dochodzą do 500 mg kg<sup>-1</sup> (GÓRECKA, 1996). W złożu Pomorzany metal ten gromadzi się (od 100 mg kg<sup>-1</sup> do 1 000 mg kg<sup>-1</sup>) w ciemnych, koloidalnych odmianach sfalerytów oraz w siarczkach Fe powstałych



**Rys. 5.** Kadm [ $\text{mg kg}^{-1}$ ] w rudach Zn-Pb (Pomorzany):

**A** — ruda Zn (sfalerytowa, Zn = 56,48%, Pb = 2,04%, Fe = 1,99%) N = 48; **B** — ruda Zn-Pb-Fe (Zn = 5,54%, Pb = 1,45%, Fe = 9,84%) N = 106; **C** — ruda Fe (markasytowa, Fe = 31,76%, Zn = 3,59%, Pb = 0,55%) N = 77

w późnych etapach mineralizacji (VIETS i in., 1996; MAYER, SASS-GUSTKIEWICZ, 1998). Badania przeprowadzone przez autora jednoznacznie wskazują na silny geochemiczny związek talu z siarczkami żelaza. W rudach markasytowych zawartości tego metalu są najwyższe — do  $1\ 000\ \text{mg kg}^{-1}$  (rys. 6A). Ponad dziesięć razy mniej talu (do  $90\ \text{mg kg}^{-1}$ ) koncentruje się w sfalerytowych odmianach rud (rys. 6B) i najczęściej eksploatowanych rudach Zn-Pb-Fe (rys. 6C).



**Rys. 6.** Tal [ $\text{mg kg}^{-1}$ ] w rudach Zn-Pb (Pomorzany):

**A** — ruda Fe (markasytowa, Fe = 31,76%, Zn = 3,59%, Pb = 0,55%) N = 77; **B** — ruda Zn (sfalerytowa, Zn = 56,48%, Pb = 2,04%, Fe = 1,99%) N = 45; **C** — ruda Zn-Pb-Fe (Zn = 5,54%, Pb = 1,45%, Fe = 9,84%) N = 70

Zawartość talu w koncentratkach siarczkowych cynku produkowanych przez ZGH „Bolesław” zmienia się w zakresie od  $36 \text{ mg kg}^{-1}$  do  $70 \text{ mg kg}^{-1}$  (PAULO, i in., 2002). Podobny poziom koncentracji tego pierwiastka stwierdzono w bogatych rudach sfalerytowych ze złoża Pomorzany (rys. 6B).

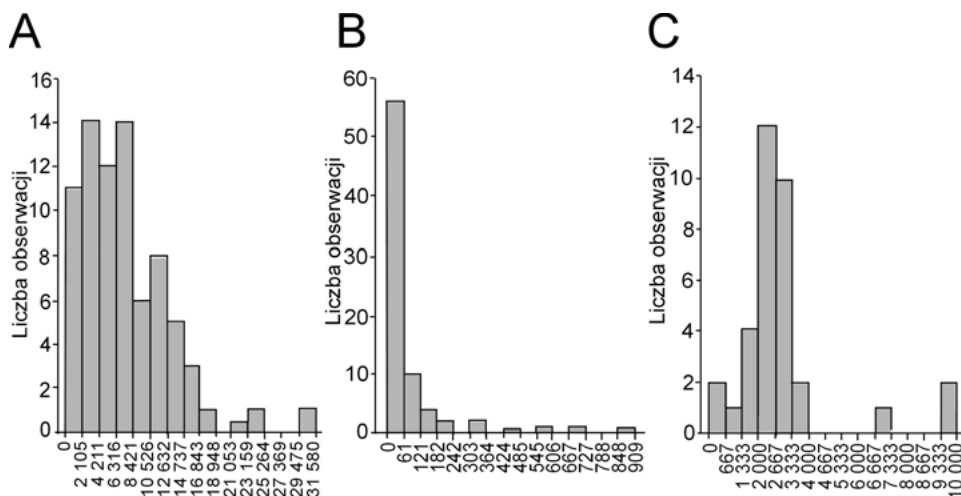
## Arsen

W rudach występujących w złożu Pomorzany zaznacza się wyraźna zależność między As a Tl. Jej źródłem mogą być bogate w tal siarkosole As-Pb lub tendencja do gromadzenia się obu pierwiastków w siarczku żelaza. Markasytowe odmiany rud cechują się bardzo wysokimi zawartościami As, przekraczającymi niekiedy  $20\,000 \text{ mg kg}^{-1}$  (rys. 7A).

Średnie koncentracje arsenu w rudach rejonu olkuskiego wynoszą od  $300 \text{ mg kg}^{-1}$  do  $500 \text{ mg kg}^{-1}$  (CABAŁA, 1993). J.G. VIETS i in. (1996) rozpoznali najwyższe nagromadzenia tego pierwiastka (do  $10\,000 \text{ mg kg}^{-1}$ ) w siarczku Fe i galenie występującej w parageniezach z kolomorficznymi odmianami blendy.

## Srebro

W złożach śląsko-krakowskich srebro nie tworzy własnych minerałów. W przeszłości srebro wiązano głównie z galeną, z której go odzyskiwano. Metal ten występuje w sieci krystalicznej wszystkich siarczków Zn-Pb-Fe (HARAŃ-



**Rys. 7.** Arsen, srebro i mangan [ $\text{mg kg}^{-1}$ ] w rudach Zn-Pb (Pomorzany):

A — arsen w rudach markasytowych (Fe = 31,76%, Zn = 3,59%, Pb = 0,55%) N = 76; B — srebro w rudach markasytowych (Fe = 31,76%, Zn = 3,59%, Pb = 0,55%) N = 77; C — mangan w drobnoziarnistych rudach Zn-Pb-Fe (Zn = 5,54%, Pb = 1,45%, Fe = 9,84%) N = 106

CZYK, 1965; CABAŁA, 1996a; MAYER SASS-GUSTKIEWICZ, 1998). Wykonana przez autora analiza rozkładu zawartości srebra w poszczególnych odmianach rud ze złoża Pomorzany wskazuje, że jego najwyższe koncentracje są związane z bogatymi, galenowymi odmianami rud, w których często przekraczają  $180 \text{ mg kg}^{-1}$ . Interesujące jest, że także w markasytowych odmianach rud zawartości Ag są stosunkowo wysokie; prawie 30% badanych prób zawierało ponad  $60 \text{ mg kg}^{-1}$  (rys. 7B).

## Mangan

Średnie zawartości Mn w skałach litosfery wynoszą ok.  $1\,000 \text{ mg kg}^{-1}$  (tabela 2). W rudach Zn-Pb jego koncentracje wahają się w granicach od  $1\,000 \text{ mg kg}^{-1}$  do  $3\,000 \text{ mg kg}^{-1}$  (CABAŁA, 1993). Nagromadzenia minerałów Mn powstają w procesach wietrzenia węglanów i siarczków Fe, dlatego metal ten gromadzi się w ilastych sedymentach wewnętrznych oraz tlenkach i wodorotlenkach żelaza współwystępujących z rudami Zn-Pb (CABAŁA, 1996a). Najwyższe zawartości manganu (do  $10\,000 \text{ mg kg}^{-1}$ ) rozpoznano w drobnoziarnistych wzbogaconych w minerały ilaste odmianach rud (rys. 7C).

## 2.2. Historyczna i współczesna eksploatacja rud Zn-Pb

Informacje na temat lokalizacji oraz geologiczno-górnich warunków historycznego wydobycia i przeróbki rud są bardzo ważne dla prawidłowej interpretacji i projektowania badań środowiskowych. Badania prowadzone na obszarach dawnej eksploatacji i przeróbki rud dowodzą, że nawet kilkaset lat od zakończenia eksploatacji obszary te są źródłem jonów metali transferowanych do środowiska (MERRINGTON, ALLOWAY, 1994; MASKALL i in., 1996). Ślady dawnego górnictwa bardzo szybko są zacierane w wyniku urbanizacji terenów pogórnich oraz rozwoju rolnictwa (ECKEL i in., 2001). Brak informacji na temat historycznej eksploatacji i hutnictwa powoduje, że tereny te są użytkowane rolniczo, mimo iż poziom zanieczyszczeń metalami znacznie przekracza dopuszczalne normy (ECKEL i in., 2002). Miejsca dawnej eksploatacji można identyfikować metodami analizy geograficznej. Jest to jednak możliwe tylko w sytuacji, gdy w morfologii terenu zaznaczają się antropogeniczne formy krajobrazu typu warpi, lejów zapadliskowych lub składowisk odpadów. W opracowaniach historycznych bardzo rzadko zamieszczane są precyzyjne informacje na temat lokalizacji obiektów i wyrobisk górniczych, płuczek galmanowych oraz hut. Źródła te najczęściej zawierają dane na temat warunków i metod pracy górników (MOLEN-

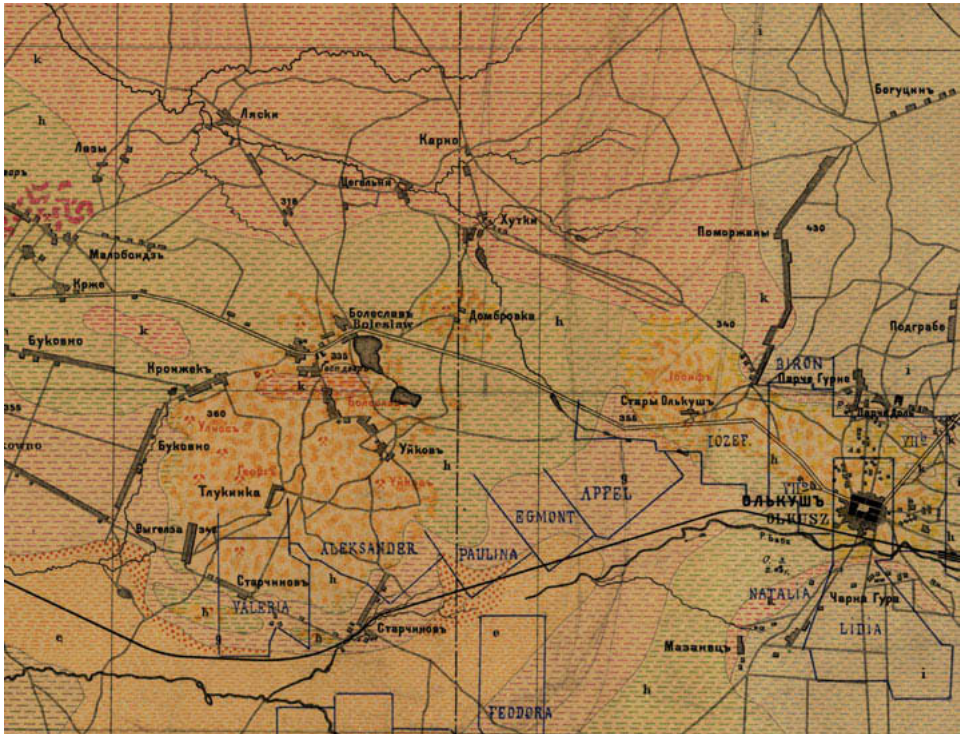
DA, 1963; 1978; GRZECHNIK, 1978), stosunków własnościowych, rzadko wielkości produkcji. Autor w swych badaniach korzystał z oryginalnych map i planów górniczych zgromadzonych w archiwum Katedry Geologii Stosowanej Wydziału Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego. Wykaz kilku wybranych pozycji kartograficznych został zamieszczony po spisie literatury.

### Historyczne górnictwo w rejonie olkuskim

Płytkie występowanie złóż rud Zn-Pb-Ag umożliwiło wczesny rozwój górnictwa ołowiu i srebra w rejonie olkuskim. Nieliczne przekazy historyczne oraz wyniki badań archeologicznych wskazują, że eksploatację prowadzono już od XII wieku. Do XIV wieku rudy Pb-Ag wydobywano głównie w rejonie miasta Olkusz, na jego przedmieściach oraz w Olkuszu Starym. W XV wieku rozpoczęto eksploatację uboższych części złóż, zlokalizowanych na zachód od miasta (GRZECHNIK, 1978; MOLENDĄ, 1978). Działalność górnicza prowadzona w średniowieczu jest znana w niewielkim stopniu, nieliczne miejsca wzbogacania i wytopu ołowiu zostały rozpoznane badaniami archeologicznymi w okolicach Hutek k. Olkusza (PIERZAK i in., 2004), Sławkowa (PIERZAK, 2004), Ząbkowic oraz Strzemieszyc (RYBAK, 2004). Do XVI wieku złoża eksploatowano metodami odkrywkowymi, drążono płytkie szyby i pogłębiano stare kopalnie. Dalszy rozwój górnictwa olkuskiego, przypadający na drugą połowę XVI i początek XVII wieku, był związany z zastosowaniem nowych technik eksploatacji i grawitacyjnego odwadniania złóż systemami podziemnych sztolni (MOLENDĄ, 1963). Wybudowano pięć sztolni („Starczynowska”, „Czajowska”, „Ostrowicka”, „Ponikowska” i „Pilecka”) o łącznej długości 32,5 km (*Plan sytuacyjny...*, 1842). W rejonie sztolni „Ponikowskiej” zgłębiono ponad 300 szybków i kilka płytkich sztolni, odpady pogórnice zostały zdeponowane na powierzchni w ich sąsiedztwie. W drugiej połowie XVII i na początku XVIII wieku, ze względu na wyczerpanie zasobów, uszkodzenie sztolni („Pileckiej” i „Ponikowskiej”) oraz wzrost zawodnienia kopalń, znaczna część produkcji ołowiu i srebra była oparta na przeróbce starszych, bogatych w galenę odpadów. Bogate w cynk rudy utlenione były wykorzystywane do produkcji mosiądzu. Jak podaje w swych zapiskach francuski dyplomata P.M. Hennin (MOLENDĄ, WOŁOSZYŃSKI, 1965), w pierwszej połowie XVIII wieku głównym źródłem ołowiu w rejonie Olkusza był surowiec pozyskiwany z przebiegania i płukania odpadów zgromadzonych wokół starych szybów i płuczek. W 1738 roku William Champion otrzymał cynk na drodze redukcji węgla cynku za pomocą węgla (British Patent 564, 1738). Odkrycie to przyczyniło się do wzrostu zainteresowania rudami utlenionymi cynku. Realna perspektywa rozwoju wydobywania rud cynku w rejonie śląsko-krakowskim pojawiła się jednak dopiero po 1798 roku, kiedy to Jan Christian Ruberg w Wesołej na Śląsku

opracował opłacalną technologię otrzymywania metalicznego cynku z rud utlenionych (JAMROZY, RACZKA, 1999).

Dalszy wzrost produkcji cynku był możliwy dzięki wykorzystaniu dużych zasobów tego metalu zgromadzonych w rudach siarczkowych cynku. Pozwoliło na to opracowanie przez Williama Haynesa w 1860 roku technologii olejowej flotacji rud siarczkowych (British Patent 488, 1860). W drugiej połowie XVIII i przez cały XIX wiek w wielu miejscach między Olkuszem a Strzemieszycami eksploatowano płytko zalegające rudy Zn-Pb (rys. 8).

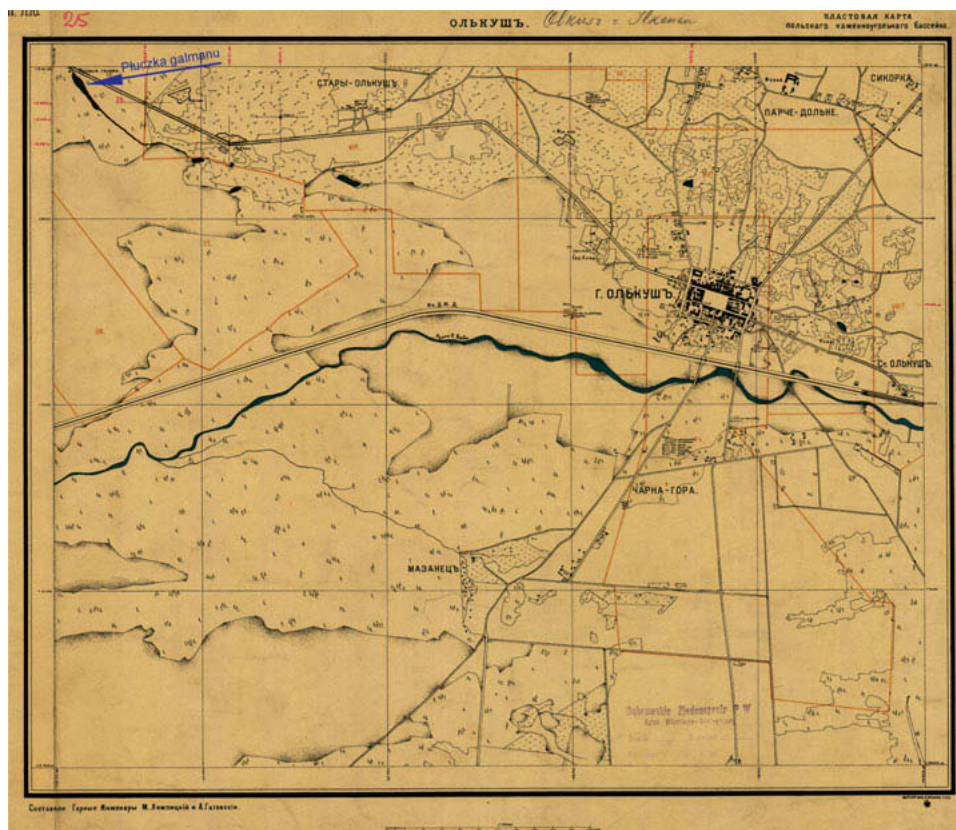


Rys. 8. Geologiczno-górnicza mapa polsko-śląskiego zagłębia węglowego (M.M. Lempicki 1 : 50 000; Fragment, 1891, Archiwum KGS, WNoZ UŚ)

Na mapie Nowego Śląska z 1804 roku zaznaczono odkrywkowe kopalnie rud w rejonie Strzemieszyc, Ząbkowic, Ujejsca i Trzebieśławic. Relacje J.B. PUSCHA (1903) zwracają uwagę na liczne prace rozpoznawcze i eksploatacyjne prowadzone między Siewierzem a Olkuszem. W okolicach Ząbkowic na początku XIX wieku prowadzono płytkie roboty górnicze, związane z eksploatacją galmanu na Biniej Górze, w Sikorce i Trzebieśławicach (RYBAK, 2004). Prace górnicze oraz przeróbka rud wiązały się z deponowaniem na powierzchni bogatych w metale odpadów (CABAŁA, SUTKOWSKA, 2006).



W pierwszej połowie XIX wieku w rejonie Olkusza i Bolesławia uruchomiono kilka kopalni: „Jerzy” w Tłukience (1823), „Józef” (1814) i „Dąbrówka” w Olkuszu Starym, „Ulisses” w Krążku (1818) oraz „Bolesław” (1822). Były to płytkie kopalnie odkrywkowe oraz podziemne eksploatujące bogate (powyżej 20% Zn) rudy utlenione (*Plan powierzchni kopalni galmanu „Ulisses”...*, 1923; *Plan Ujków...*, 1981). W Strzemieszycach Małych działały kopalnie galmanu: „Anna” (1821), „Kawia Góra” i „Jeraska”, oraz leżące na dawnych ziemiach sławkowskich kopalnie „Leonidas” (1822) i „Kozioł” (1823) (PUSCH, 1903). Eksploatacja i prace poszukiwawcze koncentrowały się w obszarach koncesyjnych, których właścicielami były międzynarodowe towarzystwa górnicze (*Karte der Steinkohlen...*). Nadania górnicze obejmowały obszar od Strzemieszyc („Anna”, „Ignacy”, „Karol”, „Ludwik”) przez Sławków („Julia”, „Karol”, „Włodzimierz”) po Olkusz („Zuzanna”, „Weronika”, „Józefa”).



Rys. 9. Mapa Polskiego Zagłębia Węglowego, Ark. Olkusz. Zaznaczono miejsca płukania rud utlenionych (*promywe galmeja*) (M.M. Łempicki, A. Gatowski 1 : 10 000, 1891, Archiwum KGS, WNoZ UŚ)

Pod koniec XIX wieku (1896) w Pomorzanych została uruchomiona największa zmechanizowana płuczka rud galmanowych „Józef”. Płuczki rud Zn-Pb działały także w Olkuszu Starym — „Staroolkuska”, na roznosie wód sztolni „Pileckiej”, na potoku Warwas w Bukownie, przy kopalniach „Ulisses” i „Krażek” w Bolesławiu, Starczynowie i Hutkach, „Kozioł” na granicy Sławkowa i Strzemieszyc oraz „Jeraska” i „Strzemeska” w Strzemieszycach. Lokalizacja niektórych płuczek i miejsc składowania odpadów została zaznaczona na mapach górniczych (rys. 9). Po pierwszej wojnie światowej w rejonie olkuskim czynne były już tylko dwie kopalnie — „Ulisses” i „Bolesław”. Ze względu na wysokie koszty i ograniczone zasoby eksploatację rud w rejonie Bolesławia zakończono w 1931 roku. W okresie drugiej wojny światowej władze okupacyjne uruchomiły wydobywanie w połączonych kopalniach „Bolesław” i „Ulisses”. W XIX wieku wydobywanie rud cynku i ołowiu z kopalń bytomskich, olkuskich i chrzanowsko-jaworznickich miało znaczący udział w światowym wydobyciu tych metali. W drugiej połowie XIX wieku region śląsko-krakowski był jednym z największych ośrodków wydobycia i hutnictwa rud cynku w Europie i drugim na świecie (po USA). Na początku XX wieku większą produkcję cynku miały tylko USA i Belgia. W rejonie śląsko-krakowskim pod koniec lat dwudziestych XX wieku cynk był produkowany w 33 hutach (GRZECHNIK, 1978).

### **Górnictwo w okresie ostatniego półwiecza**

Rozwój górnictwa w rejonie olkuskim przypada na drugą połowę XX wieku; był związany z budową nowych kopalń. W 1952 roku udokumentowano nowe zasoby rud, na bazie których rozbudowano kopalnię „Bolesław”, działającą do 1998 roku. W latach 1957—1959 baza zasobowa powiększyła się o złoża: Olkusz, Pomorzany i Klucze. W 1968 roku uruchomiono kopalnię „Olkusz” (zamknięta w 2003 roku), a w 1974 roku czynną do dziś kopalnię „Pomorzany”. Do 1989 roku rozpoznano i w różnych kategoriach udokumentowano zasoby rud cynku i ołowiu w złożach: Laski, Sikorka, Krzykawa, Jaroszwiec-Pazurek i Chechło. Nowe złoża zostały także rozpoznane w rejonie zawierciańskim (Zawiercie I i II, Gołuchowice, Rodaki-Rokitno, Siewierz-Poręba) (CABAŁA, 1990; 2002). Zagospodarowanie złóż Olkusz, Pomorzany oraz Trzebionka w rejonie chrzanowskim pozwoliło na zrównoważenie spadku wydobycia, związanego z wyczerpaniem zasobów i zamknięciem kopalń w rejonie bytomskim. Największe wydobywanie przypadło na lata siedemdziesiąte ubiegłego wieku. W 1975 roku Polska była szóstym producentem cynku na świecie (243 tys. t) (PLACHY i in., 2000). Na początku XXI wieku produkcja rafinowanego cynku w Polsce zmniejszyła się do poziomu 155 tys. t w 2003 roku (KULCZYCKA, MITCHELL, 2004). Koncentraty siarczkowe cynku są produkowane przez ZGH „Bolesław” (88 tys. t) i ZG „Trzebionka (54,3 tys. t), a ich produkcja nie

pokrywa całości potrzeb krajowych hut cynku. Obecnie Polska zajmuje piętnaste miejsce wśród 41 krajów produkujących koncentraty cynkowe, a rodzima produkcja koncentratów Zn i Pb szybko się zmniejsza. Brakująca część jest uzupełniana złomami cynkowymi oraz importem koncentratów. Zmniejszające się zasoby rud bilansowych w kopalni „Pomorzany” oraz będącej w likwidacji kopalni „Trzebionka” zapewniają prowadzenie eksploatacji jedynie przez kilka lat. Brak nowych inwestycji w górnictwie rud Zn-Pb sprawia, że w bliskiej perspektywie działalność polskich hut będzie oparta wyłącznie na złomach, odpadach cynkowych i importowanych koncentratkach.

### 2.3. Cynk, ołów, kadm i tal w środowisku glebowym

W litosferze metale te rozproszone są w skałotwórczych minerałach krzemianowych, węglanach oraz tlenkach magnezu i żelaza (POLAŃSKI, 1988). Nagromadzenia tych metali powstają w szerokim zakresie temperatur stadium hydrotermalnego i lokują się w płytkich strefach litosfery. Najczęściej występują w dolomitowo-wapiennych skałach związanych z cyklem alpejskim (SANGSTER, 1990; SPIRAKIS, HEYL, 1995; CABALA, KONSTANTYNOWICZ, 1999; HEIJLEN i in., 2003). Najwyższe pierwotne koncentracje Zn, Pb, Cd i Tl są związane z siarczokowymi lub utlenionymi rudami Zn-Pb oraz Zn-Pb-Ag (CABALA, 1996a; 2000b; BONI, LARGE, 2003). Nagromadzenie tych metali zmienia się w szerokim zakresie w zależności od rodzaju środowiska (tabela 2).

Średni poziom zawartości cynku w glebie mieści się w granicach od 30 mg kg<sup>-1</sup> do 125 mg kg<sup>-1</sup> (KABATA-PENDIAS, PENDIAS, 1999). Koncentracje ołowiu najczęściej zawierają się w przedziale od 25 mg kg<sup>-1</sup> do 40 mg kg<sup>-1</sup>. Średnie zawartości kadmu w polskich glebach wynoszą 0,22 mg kg<sup>-1</sup> (TERELAK i in., 1997). Występowanie talu w glebach jest słabo poznane. Z. ŁUKASZEWICZ i W. ZEMBRZUSKI (1992) określili średni poziom koncentracji Tl w polskich glebach w zakresie od 0,1 mg kg<sup>-1</sup> do 0,4 mg kg<sup>-1</sup>. Znaczniejsze nagromadzenia tego metalu w glebach są spotykane jedynie na terenach górnictwa i hutnictwa rud Zn-Pb (do 73 mg kg<sup>-1</sup>) oraz w obszarach zanieczyszczonych przez cementownie (do 15 mg kg<sup>-1</sup>) (SAGER, 1998).

Najwyższe koncentracje Zn, Pb, Fe, Cd, Tl są charakterystyczne dla gleb wykształconych na terenach płytkiego zalegania złóż rud Zn-Pb oraz w sąsiedztwie hut i zakładów przerobczych. Szczególnie niekorzystny jest wpływ pyłów emitowanych przez huty Zn, Pb i Cu (DUDKA i in., 1995; SOBANSKA i in., 1999; VENDITTI i in., 2000a; ROBERTS i in., 2002; LEE, KAO, 2004). Problem ten dotyczy wielu rejonów eksploatacji i hutnictwa rud Zn-Pb na świecie. Jest przedmiotem badań środowiska przyrodniczego we Francji, Belgii, Holandii (WIL-

**Tabela 2.** Średnie koncentracje metali w różnych środowiskach

	Zn [mg kg <sup>-1</sup> ]	Pb [mg kg <sup>-1</sup> ]	Fe [%]	Mn [mg kg <sup>-1</sup> ]	Cd [mg kg <sup>-1</sup> ]	Tl [mg kg <sup>-1</sup> ]
Skorupa ziemska (BOWEN, 1979)	75	14	4,1	950	0,11	0,00352*
Litosfera (skały krzemianowe) (Mc DONOUGH, SUN, 1995)	55	0,150	6,26	1 045	0,040	
Gleby (Polska) (KABATA-PENDIAS, PENDIAS, 1999, powierzchniowa warstwa gleby)	30—360	8,5—85	0,8—1,8	15—7 750	0,01—0,96	0,1—0,4
Rudy Zn-Pb (rejon olkuski) (CABAŁA, 1993)	65 000	28 200	3,98	1 500	368	4 94**
Odpady poflotacyjne (rejon olkuski) (według badań autora)	10 100	6 400	8,2	830	86	35
Gleby (rejon huty Zn w Bukownie) (VERNER i in., 1996)	1 473	337			12	
Gleby (rejon Bolesławia) (LIS, PASIECZNA, 1999, poziom 0,0—0,2 m)	1 757	392	0,91	518	11,7	0,2—22,9***
Gleby (rejon olkuski) (według badań autora (tabela 11), obszar F, warstwa powierzchniowa 0,0—0,05 m)	1 131	496	1,5	332	11	8

\* W.F. Mc DONOUGH, SUN (1995).

\*\* J. CABAŁA (1996a), Tl oznaczony w rudzie bilansowej Zn-Pb.

\*\*\* J. LIS i in. (2003).

KENS, LOCH, 1997; DEGRYSE i in., 2004), Czechach (RIEUWERTS, FARAGO, 1996), Hiszpanii (MARQUES i in., 2001), Portugalii (LOUREIRO i in., 2006), Anglii (GEE i in., 2001; MIGHALL i in., 2002), Irlandii (MOLES i in., 2004), USA (EREL i in., 1997) i Australii (HARRISON i in., 2003). Także w Polsce gleby w rejonach wydobycia i hutnictwa rud Zn-Pb cechują się bardzo wysokimi zawartościami Zn, Pb i Cd (tabela 2). Poziom koncentracji metali pozwala je zaliczyć do jednych z najbardziej zanieczyszczonych w Europie (CHLOPECKA, 1996; VERNER i in., 1996; LIS, PASIECZNA, 1997; MAYER i in., 2001; SASS-GUSTKIEWICZ i in., 2001; CABAŁA, 2003; CABAŁA i in., 2004a, b). Ściółka i powierzchniowa warstwa gleb leśnych w rejonie Olkusza często zawierają ponad 10 000 mg kg<sup>-1</sup> cynku, a koncentracje ołowiu dochodzą do 5 000 mg kg<sup>-1</sup> (TRAFAS i in., 1990; LIS, PASIECZNA, 1999). Szczególnie wysokie nagromadzenia metali spotykane są w drobnoziarnistych frakcjach gleby na obszarze dawnej, płytkiej eksploatacji w Bolesławiu; w przypadku cynku dochodzą do 83 000 mg kg<sup>-1</sup>, a dla ołowiu — do 26 400 mg kg<sup>-1</sup> (CABAŁA, TEPER, 2007).

Na terenach dawnego wydobycia i przeróbki rud Zn-Pb zawartości metali często są bardzo wysokie, np. w USA koncentracje Pb dochodzą do 17 202 mg kg<sup>-1</sup> (RABINOWITZ, 2005). X. LI i I. THORNTON (2001) podają, że zawartości Pb w glebach z obszarów historycznego górnictwa mogą zawierać się w przedziale od 10 000 mg kg<sup>-1</sup> do 106 000 mg kg<sup>-1</sup>.

Najbardziej narażona na zanieczyszczenie jest powierzchniowa warstwa gleby. Na terenach górnictwa i hutnictwa rud metali w powierzchniowej warstwie gleb akumuluje się od 3 razy do 6 razy więcej cynku niż w głębszych (od 0,1 m do 0,5 m) częściach profili (LEE, KAO, 2004; DEGRYSE, SMOLDERS, 2006). W przypadku ołowiu podobną prawidłowość zaobserwowali V. ETTLER i in. (2004); metal ten najsilniej kumuluje się w powierzchniowej warstwie gleby (od 0 cm do 11 cm) zanieczyszczonej przez hutnictwo, a jego koncentracje dochodzą do 35 300 mg kg<sup>-1</sup>. O dużej aktywności metali na terenach historycznej eksploatacji świadczą badania J. RIEUWERTSA i M. FARAGO (1996), które zwracają uwagę na fakt, że gleby leśne z tych obszarów charakteryzują się nawet dziesięciokrotnie wyższymi zawartościami Pb niż przemysłowe i gleby zanieczyszczone przez współczesną emisję przemysłową.

Procesy fizyczne i chemiczne występujące w środowisku glebowym prowadzą do rozproszenia metali. Średnia roczna prędkość migracji metali w profilach glebowych wynosi od 0,3 cm/r. do 0,36 cm/r. (ETTLER i in., 2004), 0,5 cm/r. (EREL i in. 1997), a w niektórych glebach leśnych od 0,8 cm/r. do 1,97 cm/r. (MILLER, FRIEDMAN, 1994). Zdolność metali, np. Pb, do migracji bardzo wzrasta w glebach pozbawionych węglanów, w długich okresach może sięgać nawet do głębokości 3 m (MASKALL i in., 1995).

Podwyższenie zawartości metali jest także związane z naturalnymi, geochemicznymi aureolami rozproszenia Zn, Pb i Cd w obszarach płytkiego zalegania dolomitów kruszczośnych (TRAFAS i in., 2006; SASS-GUSTKIEWICZ i in., 2001). Na terenach wieloletniej działalności kopalń i hut Zn-Pb w Bytomiu zawartości cynku w glebach przekraczają 12 000 mg kg<sup>-1</sup> (ULLRICH i in., 1999). Wysokie koncentracje ołowiu rozpoznano wokół hut cynku w Miasteczku Śląskim — do 6 230 mg kg<sup>-1</sup> (BREWSTER, 1995), Bytomiu — do 5260 mg kg<sup>-1</sup> (ULLRICH i in., 1999) i Bukowni — do 3 570 mg kg<sup>-1</sup> (VERNER i in., 1996).

Badania geochemiczne J. LISA i A. PASIECZNEJ (1999) wykazały, że gleby w sąsiedztwie huty w Bukowni cechują szczególnie wysokie zawartości Zn (15 534 mg kg<sup>-1</sup>), Pb (3 250 mg kg<sup>-1</sup>) i Cd (132,4 mg kg<sup>-1</sup>). Średnie zawartości Cd i As w glebach rejonu bytomskiego i olkuskiego osiągają odpowiednio 100 mg kg<sup>-1</sup> i 119 mg kg<sup>-1</sup> (LIS, PASIECZNA, 1999). Wysokie są także koncentracje Tl (od 8,8 mg kg<sup>-1</sup> do 27,8 mg kg<sup>-1</sup>) (LIS i in., 2003). Zawartości talu w powierzchniowej warstwie gleb na terenach przekształconych przez górnictwo charakteryzuje duża zmienność (od 1 mg kg<sup>-1</sup> do 139 mg kg<sup>-1</sup>) (CABALA, TEPER, 2007).

Występujące w glebach minerały kruszcowe są źródłem metali ciężkich, które niekorzystnie, często toksycznie, wpływają na środowisko (HELIOS-RYBIC-

KA i in., 1994; CHLOPECKA i in., 1996; GEE i in., 1997). Metale te mogą bezpośrednio lub pośrednio oddziaływać na biosferę, co wynika z ich różnych właściwości chemicznych oraz zdolności do bioakumulacji. Problem jest poważny, gdyż na obszarach dawnego górnictwa procesy transferu metali do środowiska obserwowane są w długoletnich okresach od 100 lat do 200 lat (DEGRYSE, SMOLDERS, 2006; CAPPUYNS i in., 2006b), a nawet 2000 lat (MERRINGTON, ALLOWAY, 1994) od zakończenia eksploatacji lub hutniczej przeróbki rud.

Badania biologiczne dowodzą, że zanieczyszczenia związane z działalnością hutniczą i górniczą mają istotny wpływ na bioakumulację (APPLETON i in., 1996; MILTON i in., 2002; DAMEK-POPRAWA, SAWICKA-KAPUSTA, 2003; LIU, 2003). W organizmach zwierząt oraz roślin zasiedlających biotopy zanieczyszczone przez metalonośne minerały lub syntetycznie powstałe związki szczególnie mocno koncentrują się takie pierwiastki, jak: Zn, Cd, Ni, Pb, Cu, Tl i As (KNIGHT i in., 1997; PEER i in., 2005). Wysoki stopień fitoakumulacji metali jest uwarunkowany nie tylko specyficznymi cechami fizjologii niektórych gatunków roślin, ale także wysokim poziomem koncentracji biodostępnych jonów metali w wodach i roztworach glebowych (ESCARRE i in., 2000; WIERZBICKA, ROSTAŃSKI, 2002). Badania prowadzone w rejonach eksploatacji rud Zn-Pb wskazują, że zespoły florystyczne występujące na tych terenach wykształciły wiele cech przystosowawczych do wegetacji w glebach zanieczyszczonych metalami (WIERZBICKA, PANUFNIK, 1998; LUO i in., 2000; SZAREK-ŁUKASZEWSKA, NIKLIŃSKA, 2002; WIERZBICKA, 2002; WIERZBICKA, PIELICHOWSKA, 2004). Niektóre gatunki roślin dzięki specyficznym cechom fizjologicznym mogą selektywnie zasiedlać obszary historycznej eksploatacji rud Zn-Pb (GOOD, 1999; DAHMANI-MULLER i in., 2000; WIERZBICKA, 2002; LOCK i in., 2003; LOUREIRO, i in., 2006). Badania biologiczne prowadzone w rejonie olkuskim jednoznacznie wskazują na silną akumulację metali ciężkich przez mikro- i mezofaunę (ŁASZCZYCA i in., 2004; ROŻEN, 2006; FIAŁKOWSKI, RAINBOW, 2006), ptaki (DMOWSKI, 2000; DMOWSKI i in., 2002) oraz ssaki (DAMEK-POPRAWA, SAWICKA-KAPUSTA, 2003).

Na terenach zanieczyszczonych przez górnictwo i hutnictwo rud Zn-Pb w Polsce wykonano bardzo wiele badań, jednak nadal stosunkowo mało jest informacji na temat minerałów metalonośnych w glebach. Jedyne w nielicznych pracach (HELIOS-RYBICKA i in., 1994; CHLOPECKA, 1996; ULLRICH i in., 1999) określono udział frakcji o różnej podatności na ługowanie Zn, Pb, Cd. Brak jest także dokładnych danych na temat wpływu naturalnych lub antropogenicznych czynników na poziom koncentracji metali w glebach, wodach i organizmach żywych.

## Ryzosfery

W biogeochemicznym obiegu pierwiastków ważną rolę odgrywa gleba, a zwłaszcza ryzosfera, w której dochodzi do rozwoju synergistycznych, biochemicznych reakcji na granicy korzeń — mikroorganizmy — minerał (BAKER, 1981; APRIL, KELLER, 1990; MARSCHNER, RÖMHELD, 1996; STERCKEMAN i in., 2005). Termin ryzosfera po raz pierwszy zastosował L. HILTNER (1904) w odniesieniu do tych części materiału glebowego, w których rozwijają się korzenie roślin oraz związane z nimi mikroorganizmy. Obecnie ryzosferami nazywane są nie tylko strefy w bezpośrednim sąsiedztwie korzeni, ale także te, w których bezpośrednio lub pośrednio zaznacza się oddziaływanie wydzielin korzeniowych, symbiotycznych bakterii korzeniowych i grzybów (CURL, TRUELOVE, 1986; COURCHESNE, GOBRAN, 1997).

W latach sześćdziesiątych ubiegłego wieku badania G.D. BOWENA (1961) i A.D. RORIVY (1969) zwróciły uwagę na znaczący wpływ wydzielin korzeni i bakterii na przemiany fizykochemiczne i biochemiczne zachodzące w ryzosferze. Biochemiczna aktywność roślin jest związana głównie z oddziaływaniem wydzielin korzeni. Zmiany kwasowości oraz uwalnianie jonów:  $H^+$ ,  $HCO_3^-$ ,  $OH^-$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ , są stymulowane procesami fizjologicznymi korzeni. Cukry, kwasy organiczne i chelaty wydzielane przez korzenie wpływają na rozpuszczalność  $Fe(OH)_3$ , a jony  $Fe^{3+}$  wchodzi w skład kompleksowych związków z kwasami organicznymi (JONES i in., 1996). Mikroflora i wydzieliny korzeni mogą także stymulować uwalnianie jonów metali ze stabilnych faz mineralnych (STERCKEMAN i in., 2005). Oddziaływanie wydzielin korzeniowych bardzo wyraźnie zaznacza się rozpuszczaniem stałych faz mineralnych w ryzosferze (MARSCHNER, RÖMHELD, 1996; BAKER, 1981; APRIL, KELLER, 1990). Jednocześnie produkowane przez mikroorganizmy węglany i szczawiany mają zdolność wiązania w ryzosferze metali, np.: Pb, Zn, Cu (BLOOMFIELD, 1981). Badania A.M. RAUTENGARTENA i in. (1995) dowodzą, że cynk oraz kadm mogą występować w związkach metaloorganicznych charakterystycznych dla środowiska glebowego.

Interakcja między korzeniami roślin, roztworami i składnikami mineralnymi ryzosfery zachodzi zawsze, a jej intensywność zależy od fizjologii roślin oraz chemizmu gleby (BARBER, 1995; HINSINGER i in., 2005). Ponad 99% kwasów organicznych wydzielanych przez korzenie gromadzi się w odległości od 1 mm do 2 mm od ich powierzchni. B. NOWACK i in. (2006) wykazali, że korzenie wywierają wpływ na chemizm roztworów w odległości do 0,5 cm od ryzoplany.

Wydzieliny korzeni oddziałują na minerały oraz roztwory glebowe. Wpływają na rozpuszczanie składników mineralnych gleb, np.: skaleni potasowych, minerałów ilastych (COURCHESNE, GOBRAN, 1997), biotyty (APRIL, KELLER, 1990) oraz minerałów zawierających metale ciężkie (GOBRAN i in., 1999; LUO i in., 2000; MARTIN i in., 2004; RU i in., 2006). W glebach zanieczyszczono-

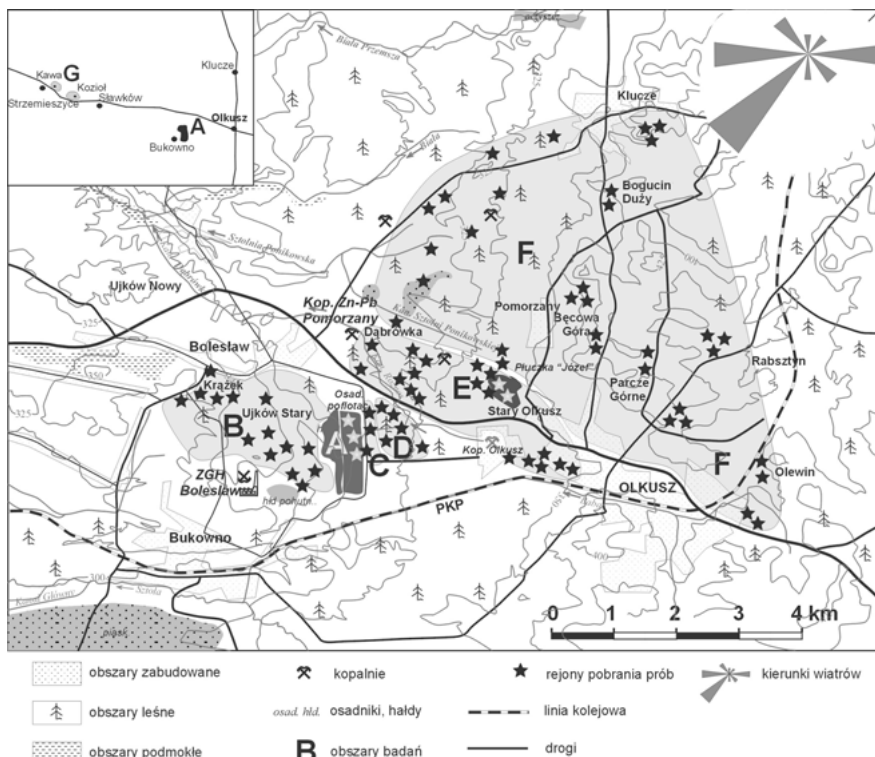
nych przez huty i kopalnie rud metali chemizm ryzosfery ma wpływ na migrację takich metali, jak: Al, Ca, Mg, Cd, Cu, Ni, Pb i Zn (SEGUIN i in., 2004; SEUNTJENS i in., 2004). Y.M. LUO i in. (2000) dowiedli, że roztwory ryzosfery *Thlaspi caerulescens* charakteryzują się wyższymi zawartościami Zn niż roztwory nieryzosferowe.

W biogeochemii ryzosfery istotną rolę odgrywają nie tylko korzenie, ale także symbiotyczne grzyby i mikroorganizmy. Oddziałują one dodatnio na rozwój roślin, ponieważ stymulują dostarczanie do korzeni składników pokarmowych i mikroelementów. Niektóre gatunki ektomikoryzowych i erikoidalnych grzybów są zdolne do rozpuszczania minerałów zawierających Cd, Cu, Pb i Zn (FOMINA i in., 2005). Prawdopodobnie bardzo istotną rolę w kumulacji metali ciężkich odgrywają także mezo- i makrofauna glebowa (CIARKOWSKA, GAMBUŚ, 2005).



### 3. Materiał, metody i rejony badań

Obszar badawczy jest zlokalizowany między Olkuszem, Bukownem, Bolesławiem i Kluczami oraz Sławkowem i Strzemieszycami (rys. 10). Próby do badań pochodzą z terenów, które ze względu na rozkład wiatrów są najmocniej



Rys. 10. Mapa lokalizacji obszarów badań

narażone na emisję z huty cynku oraz składowisk odpadów poflotacyjnych. Próby pobierano w latach 2001—2006 na obszarach A—F i G. Miejsca pochodzenia prób oznaczono schematycznie gwiazdkami (rys. 10). Współrzędne geograficzne miejsc pobierania próbek określono na podstawie pomiarów GPS.

### 3.1. Materiał badawczy

Próby do badań o wadze 1 kg były pobierane wyłącznie z powierzchniowej warstwy gleby (od 0 m do 0,05 m). Próby pochodziły z tych miejsc, w których występowały żywe systemy korzeniowe. Korzenie roślin wraz ze zgromadzonymi na nich ziarnami i agregatami mineralnymi zostały wyseparowane, pocięte i przygotowane do badań pod elektronowym mikroskopem skaningowym. Badane korzenie należały do wymienionych w tabeli 3 gatunków roślin.

Próby gleb przeznaczone do separacji na frakcje miały wagę 5 kg; były pobierane z poziomu od 0 m do 0,05 m i obszaru o powierzchni ok. 25 m<sup>2</sup>;

**Tabela 3.** Gatunki roślin, których korzenie były badane metodami SEM

Gatunek	Polska nazwa	Wskaźnik pokrycia (obfitość występowania)*
Gatunki termofilne		
<i>Dianthus carthusianorum</i>	goździk kartuzek	767
<i>Anthyllis vulneraria</i>	przelot pospolity	639
<i>Hieracium pilosella</i>	jastrzębiec kosmaczek	—
Gatunki siedlisk ubogich		
<i>Festuca ovina</i>	kostrzewa owcza	4 433
<i>Silene vulgaris</i>	lepnica rozdęta	272
<i>Viola tricolor</i>	fiolatek trójbarwny	—
<i>Calamagrostis epigeios</i>	trzcinnik piaskowy	—
<i>Deschampsia caespitosa</i>	śmiałek darniowy	—
Gatunki łąkowe		
<i>Cardaminopsis arenosa</i>	rzeżusznik piaskowy	37
<i>Plantago lanceolata</i>	babka lancetowata	70
<i>Dactylis glomerata</i>	kupkówka pospolita	—
Inne gatunki		
<i>Biscutella laevigata</i>	pleszczotka górską	505
<i>Armeria maritima</i>	zawciąg pospolity	533

\* Dla terenów galmanowych, wg K. GRODZIŃSKIEJ, G. SZAREK-LUKASZEWSKIEJ (2002).

składały się z 10 próbek cząstkowych o wadze ok. 0,5 kg. Z użyciem sit o średnicy oczek: 0,045 mm; 0,09 mm; 0,18 mm; 0,035 mm i 0,71 mm, wydzielono frakcje ziarnowe zawierające się w następujących sześciu przedziałach:

- poniżej 0,045 mm,
- od 0,045 mm do 0,09 mm,
- od 0,09 mm do 0,18 mm,
- od 0,18 mm do 0,35 mm,
- od 0,35 mm do 0,71 mm,
- powyżej 0,71 mm.

Wydzielenie drobniejszych frakcji (np.  $< 0,02$  mm) nie było celowe, ponieważ dalsze przesiewanie frakcji  $< 0,045$  mm nie pozwalało na uzyskanie odpowiedniej ilości materiału dla wykonania analiz (ASA i XRD). Górny przedział każdej następnej wyodrębnianej frakcji jest dwukrotnie większy od poprzedniego. Wykonanie oznaczeń zawartości: Zn, Pb, Fe, Mn, Cd i Tl, w poszczególnych frakcjach miało na celu rozpoznanie zależności między występowaniem tych metali a wielkością ziaren. Wydzielenie frakcji ziarnowych w sześciu przedziałach wynikało także z wstępnych badań mikroskopowych, wskazujących na różnice w częstotliwości występowania metalonośnych ziaren w zależności od wielkości badanej frakcji.

### 3.2. Fazowe badania rentgenowskie

Metodami fazowej analizy rentgenowskiej (XRD) zbadano 25 prób reprezentujących powierzchniową (od 0 m do 0,05 m) warstwę gleby z badanych obszarów. Dla poszczególnych prób wykonano od 3 do 6 dyfraktogramów. Skład fazowy określano metodą wzorców, używając dyfraktometru rentgenowskiego Philips PW 3710 z monochromatorem grafitowym. Stosowano promieniowanie Co  $\alpha$ , napięcie rtg 45 kV, natężenie rtg 30 mA, impulsy zliczano w 2-sekundowych okresach, przy szybkości przesuwu licznika  $0,01^\circ$  i  $0,02^\circ$ . Analiza rentgenogramów została wykonana za pomocą programu komputerowego X'Pert. Zawartości procentowe głównych minerałów określono za pomocą analizy wzorców, liczby zliczeń oraz intensywności refleksów. W ilościowym oznaczaniu udziału składników mineralnych posłużono się metodą Rietveld (YOUNG, 1993). Zastosowana metodyka pozwoliła na oszacowanie procentowego udziału głównych składników mineralnych. W celu określenia różnic w składzie mineralnym drobnoziarnistych frakcji powierzchniowej warstwy gleb i odpadów fazowe badania rentgenowskie przeprowadzono na wyseparowanych frakcjach: poniżej 0,045 mm, od 0,045 mm do 0,063 mm i po-

wyżej 0,063 mm. Badania wykonano w Pracowni Rentgenowskiej WNoZ Uniwersytetu Śląskiego.

### 3.3. Badania chemiczne

Do oznaczania zawartości metali ciężkich: Zn, Pb, Fe, Mn, Cd i Tl, stosowano metodę płomieniowej absorpcji atomowej (ASA), z użyciem spektrometru SOLAAR M6. Badania gleb zostały wykonane w Laboratorium Analiz Gleb Gruntów i Skał Wydziału Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego. Skład chemiczny rud i odpadów flotacyjnych określono na podstawie badań przeprowadzonych w laboratorium ZGH „Bolesław” w Bukownie. Zawartości metali określono metodą absorpcji atomowej (ASA), za pomocą spektrometru UNICAM 919. Węglały badano metodami radiometrycznymi (X-MET 820).

Uśrednione i rozdzielone na frakcje próby zostały wysuszone. Naważki o wadze 0,2 g utarto w moździerzu agatowym. Do mineralizacji użyto mieszaniny ultraczystych kwasów: 40% HF (2 ml), 65% HNO<sub>3</sub> (3 ml) i 35% HCl (1 ml), oraz wody destylowanej (2 ml). Proces mineralizacji przeprowadzono w piecu mikrofalowym Milestone MLS 1200 (110°C), zgodnie z programami zalecanymi dla analiz glebowych przez firmę Milestone. W celu usunięcia fluoro krzemianów dodano 50 ml 4% H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> i nadal prowadzono mineralizację. Otrzymany roztwór przenoszono do 100 ml kolb, a następnie pod ciśnieniem przesączano do plastikowych butelek przez sączki 0,45 µm.

Odczyn gleb oznaczano w wodnych roztworach (1 : 2,5, gleba/H<sub>2</sub>O). Pomiar pH wykonano, stosując pehametr CP-315 m firmy Elmetron z czujnikiem temperatury. Przewodnictwo elektryczne właściwe SpC oznaczono konduktometrem CC-315 z czujnikiem temperatury i szklaną elektrodą.

### 3.4. Badania submikroskopowe

Korzenie roślin oraz materiał przeznaczony do badań skaningowych był separowany z tych samych próbek, które badano metodami chemicznymi (ASA) oraz rentgenowskimi (XRD).

Korzenie oraz przylegające do nich składniki mineralne zostały naklejone na paski węglowe o wymiarach 1 cm × 1,5 cm, które umieszczono na aluminiowych płytkach. Preparaty z fragmentami korzeni roślin były czyszczone w strumieniu powietrza w celu usunięcia luźnych ziaren mineralnych. Badania prze-

prowadzono na preparatach napyłanych węglem. Do badań zastosowano mikroskop skaningowy Philips XL 30 z przystawką analityczną EDS (EDAX typu Sapphire). Obrazy skaningowe BSE (wstecznie rozproszone elektrony) uzyskano za pomocą przystawki Centaurus (o rozdzielczości detektora 0,3 Z). Stosowano napięcie przyspieszające 15 kV i środowiskowy lub niskopróżniowy (0,3 torra) tryb pracy. Obrazy były rejestrowane cyfrowo w plikach tif i bmp. Na kilkuset (ok. 160) preparatach wykonano ponad tysiąc fotografii BSE. Badania uzupełniono mikroanalizami (ok. 800) chemicznymi EDS (dyspersja energii promieniowania rentgenowskiego). Analizy EDS były wykonywane w sytuacji, gdy liczba impulsów była większa niż 1000. Analizę widm EDS przeprowadzono za pomocą programu komputerowego firmy Philips. Badania mikroskopowe prowadzono w Pracowni Mikroskopii Skaningowej na Wydziale Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego.

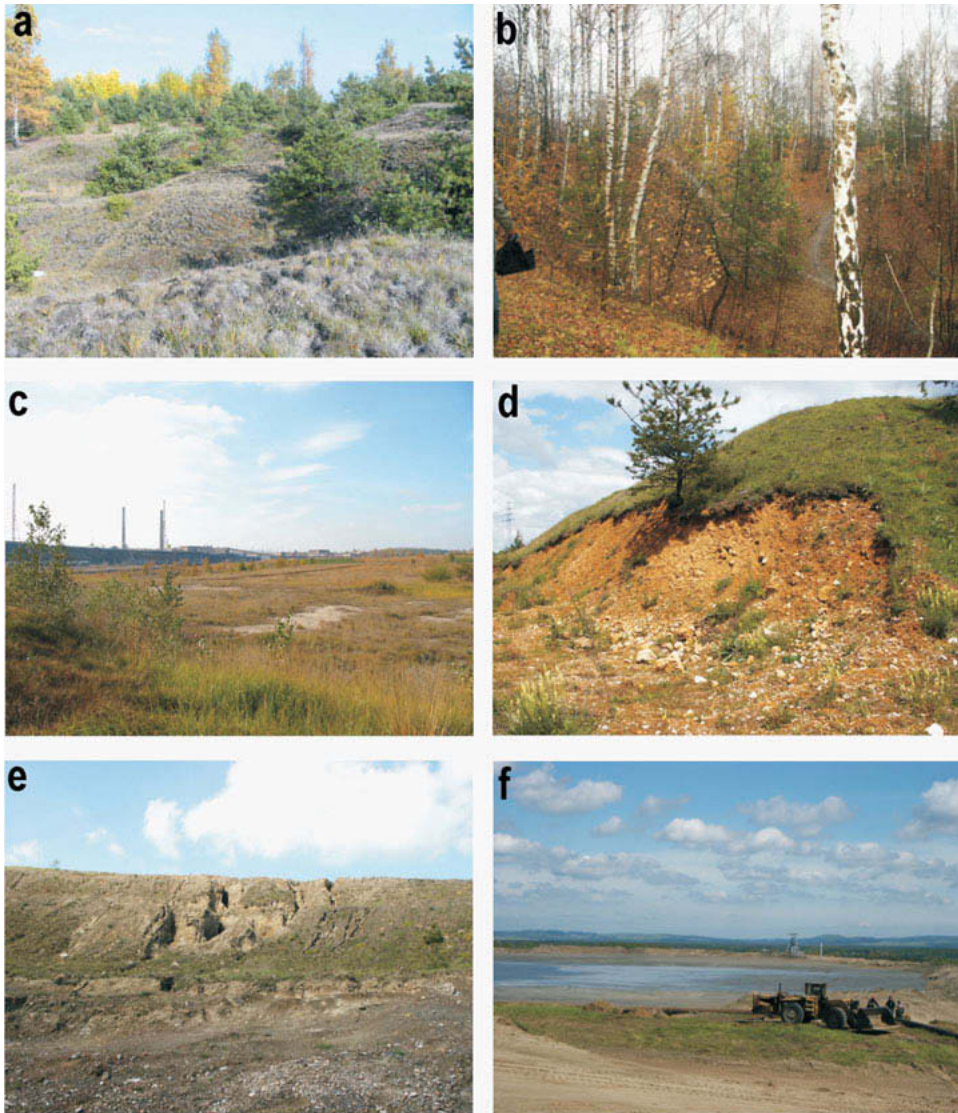
### 3.5. Charakterystyka miejsc i źródeł zanieczyszczenia gleb

Materiał badawczy pochodził z obszarów objętych wpływami historycznej oraz współczesnej eksploatacji i przeróbki rud (A, ..., G, rys. 10). Największą liczbę próbek pobrano na terenach:

- składowisk poflotacyjnych ZPM „Olkusz-Pomorzany” (obszar A),
- składowisk odpadów pohanicznych (obszar B),
- historycznej eksploatacji rud w rejonie Bolesławia (obszar B) i Strzemieszyc (obszar G),
- wzbogacania rud w Pomorzanych (płuczka „Józef”, obszar E), Sławkowie (płuczka „Kozioł”), Strzemieszycach-Kawie (obszar G),
- leśnych i zurbanizowanych, leżących w odległości do ok. 7 km na NE i E od składowisk ZPM „Olkusz-Pomorzany” (obszar C—F).

#### 3.5.1. Tereny historycznej eksploatacji rud Zn-Pb

W rejonie olkuskim, w następstwie wielowiekowej eksploatacji rud Zn-Pb, na powierzchni zdeponowano różnego rodzaju odpady. Są one związane z terenami płytkiej, często odkrywkowej eksploatacji rud w strefach zrębów tektonicznych i wychodni utworów triasu. Tereny te potocznie nazywane są pogalmanowymi, występują w rejonie Bolesławia (fot. 1a), Olkusza Starego, Sławkowa, Strzemieszyc (fot. 1b). Nagromadzenia odpadów związane z histo-



**Fot. 1.** Składowiska odpadów na terenach dawnej i współczesnej eksploatacji rud Zn-Pb:

**a** — tereny pogalmanowe w Bolesławiu (eksploatacja koniec XIX wieku), **b** — warpie, tereny eksploatacji rud, Strzemieszyce-Kawa, **c** — tereny pogalmanowe w Bolesławiu, rekultywacja lata dziewięćdziesiąte XX wieku, **d** — odpady pogórnice, hałda TG „Saturn” w Olkuszu (początek XX wieku), **e** — skarpy składowiska poftlotacyjnego ZGH „Bolesław”, **f** — korona składowiska poftlotacyjnego

rycznym górnictwem tworzą charakterystyczne antropogeniczne formy nazywane warpami. W okresie kilkudziesięciu lat zostały one spontanicznie zasiedlone przez roślinność, dzięki czemu powstały ciekawe przyrodniczo formy krajobrazowe (fot. 1a, b). Materiał wydobyty na powierzchnię w następstwie prowadze-

nia robót poszukiwawczych na początku XX wieku zachował się do tej pory w postaci wyraźnych, antropogenicznych form (fot. 1d). W przeszłości wydobyte na powierzchnię dolomity i wapienie stosowano w budownictwie jako kruszywa. Przykładem są hałdy kopalni „Anna” i „Leonidas” w Strzemieszycach, które w latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku zostały częściowo wykorzystane do budowy nasypów Huty Katowice. W latach siedemdziesiątych i dziewięćdziesiątych XX wieku tereny objęte dawną działalnością górnictwem zostały po części wyrównane (fot. 1c) i sztucznie zalesione.

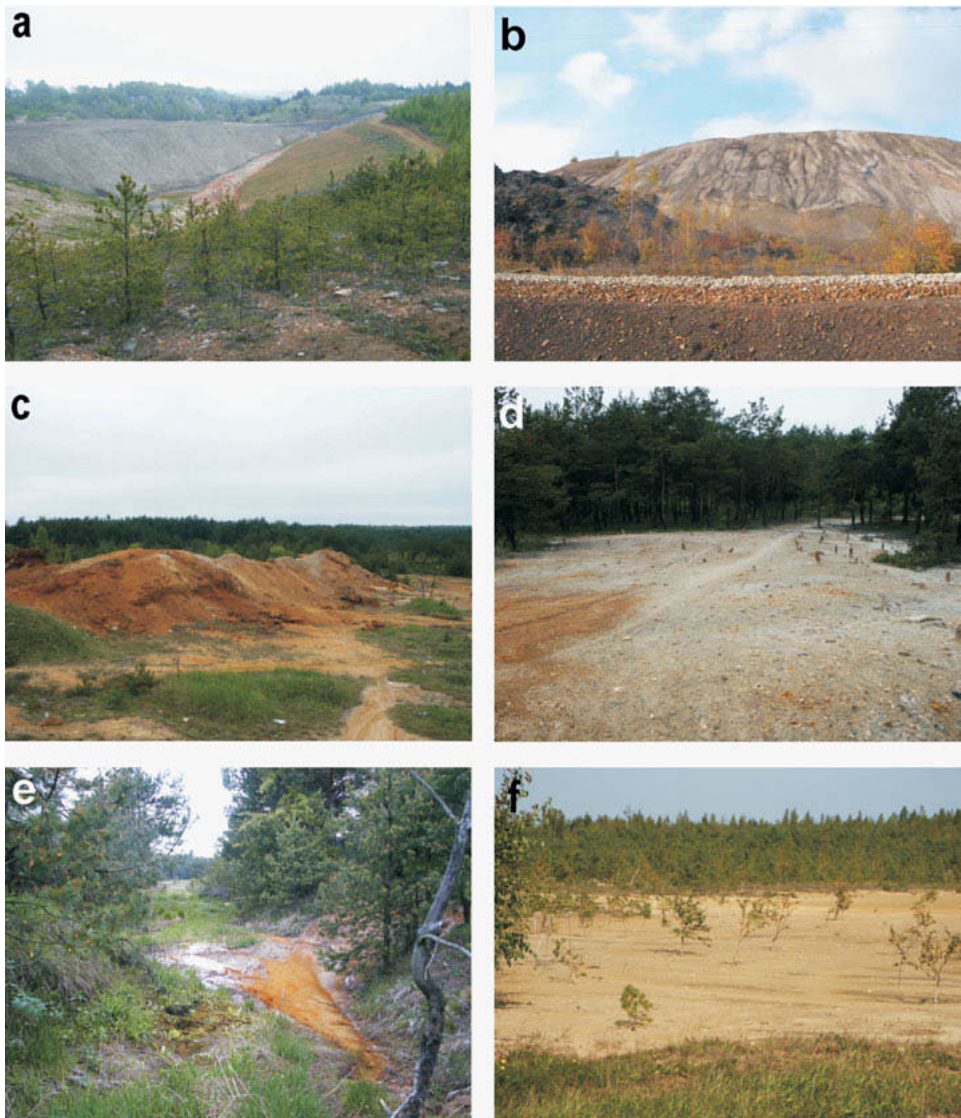
### 3.5.2. Współczesne składowiska odpadów poflotacyjnych

W drugiej połowie XX wieku w okresie największego rozwoju górnictwa i przeróbki rud powstały duże nadpoziomowe składowiska odpadów poflotacyjnych. Obiekty te wyraźnie zaznaczają się w krajobrazie rejonu olkuskiego (fot. 1e, f). Fitostabilizacja ich powierzchni ogranicza się jedynie do tych skarp, na których wykonano prace rekultywacyjne i agrotechniczne. Materiał ze składowisk poflotacyjnych wykorzystuje się do wypełniania sztucznych oraz naturalnych zagłębień terenu (fot. 2a).

Nadpoziomowe składowiska odpadów poflotacyjnych zajmują powierzchnię ok. 130 ha. Były piętrzone od końca lat sześćdziesiątych XX wieku, a pod koniec lat dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku osiągnęły docelową wysokość 37 m. Na podstawie wielkości wydobycia rud Zn-Pb autor niniejszej pracy oszacował ilość odpadów zgromadzonych w składowiskach na ok. 50 mln t. Zawierają one znaczne ilości metali. Wykonane przez autora szacunkowe obliczenia ilości metali zgromadzonych na składowiskach ZGH „Bolesław” wskazują na bardzo wysoki udział minerałów metalonośnych w odpadach poflotacyjnych (rys. 11). Najwięcej jest siarczków żelaza, których ilość autor ocenił na ok. 7 mln t. Znaczący jest udział siarczanów Ca, Mg, Ba, Fe i Zn (ok. 0,8 mln t) oraz tlenków Fe (ok. 0,8 mln t). Siarczki i węglany Zn stanowią odpowiednio 0,465 mln t i 0,487 mln t. Ołów jest zgromadzony w węglanach i siarczkach (0,274 mln t). Na szczególną uwagę zasługuje duża liczba pierwiastków, które w stosunkowo niskich stężeniach mogą toksycznie oddziaływać na środowisko, np. As — ok. 35 tys. t, Cd — 4 tys. t czy Tl — 1,8 tys. t (rys. 11).

W okresie 25 lat chemizm odpadów deponowanych na składowiskach zmieniał się w zależności od składu mineralnego rud i stopnia utlenienia siarczków Zn-Pb-Fe. Na podstawie wieloletnich średnich analiz składu chemicznego autor ocenił ich skład mineralny (rys. 12). Głównymi, płonnymi składnikami odpadów (ok. 73%) są węglany (dolomit, ankeryt, kalcyt), krzemionka i minerały ilaste. Charakterystyczną ich cechą jest wysoka zawartość





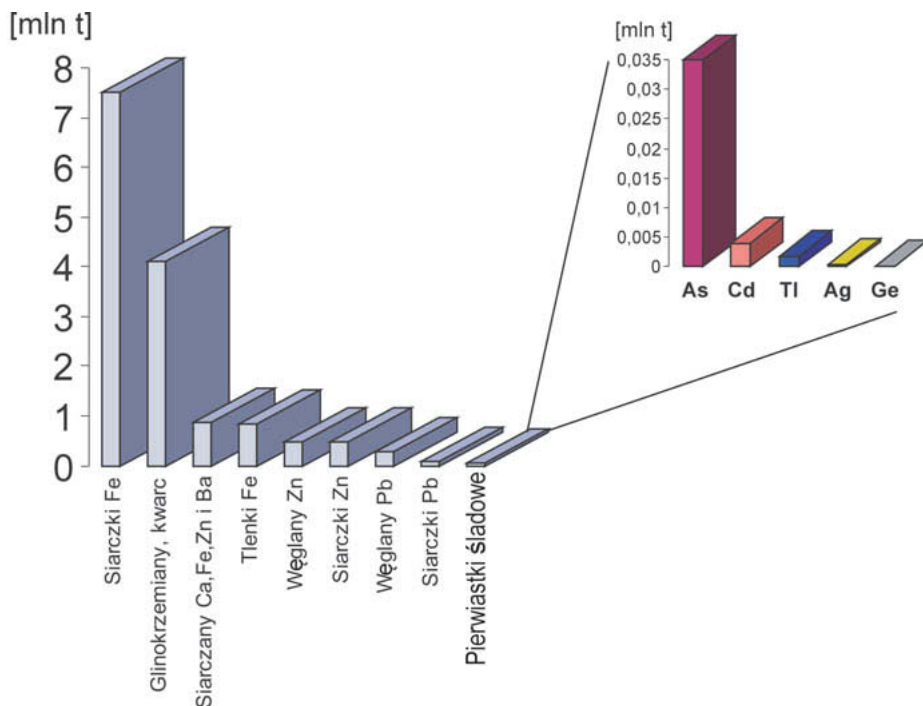
**Fot. 2.** Składowiska odpadów z dawnej i współczesnej eksploatacji rud Zn-Pb:

**a** — rekultywacja na terenach pogalmanowych w Bolesławiu, **b** — składowisko pohutnicze ZGH „Bolesław”,  
**c** — składowiska odpadów w rejonie płuczki „Józef” w Pomorzanach, **d** — odpady poflotacyjne, płuczka „Józef”,  
**e** — ciek w rejonie płuczki „Józef”, **f** — aluwia wód technologicznych z płuczki „Józef” (rejon szybu „Mieszko”  
w Pomorzanach)

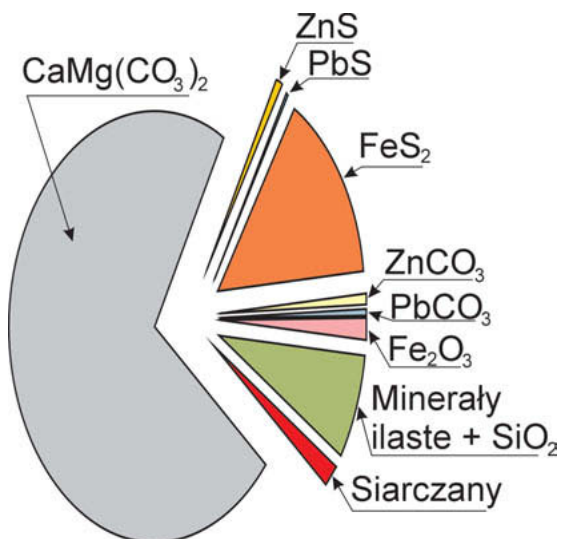
siarczków żelaza oraz systematycznie rosnący udział minerałów ilastych i krzemionki (rys. 13A).

Średni skład chemiczny odpadów zdeponowanych w latach 1980—2005 wskazuje, że minerały utlenione wiążą 43,5% cynku oraz 75,6% ołowiu. Za-



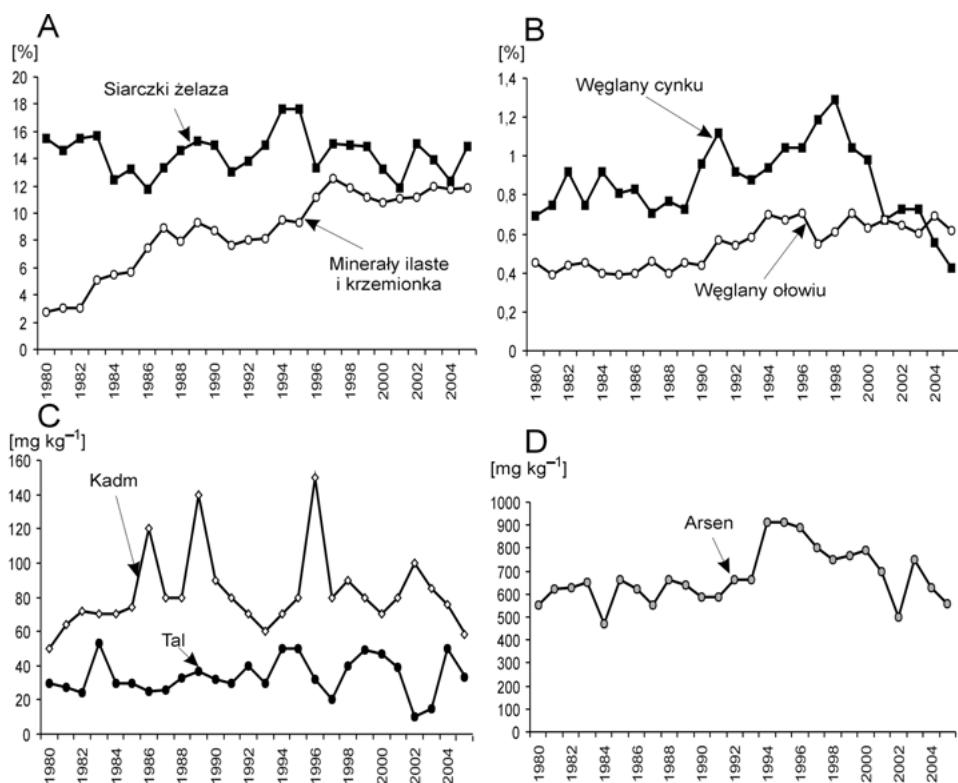


**Rys. 11.** Minerality i pierwiastki śladowe zgromadzone na składowiskach poflotacyjnych w rejonie Olkusza (obliczone przez autora na podstawie średnich analiz chemicznych z lat 1980—2005)



**Rys. 12.** Średni skład mineralny odpadów poflotacyjnych (1980—2005)

wartość węglanów cynku zmienia się w zakresie od 0,4% do 1,2% (rys. 13B). Udział węglanów ołowiu waha się w granicach od 0,4% do 0,7% (rys. 13B). Zawartości kadmu przekraczają  $70 \text{ mg kg}^{-1}$ , a w niektórych okresach eksploatacji były znacznie wyższe (od  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  do  $140 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (rys. 13C). Koncentracje talu zmieniają się od  $20 \text{ mg kg}^{-1}$  do  $50 \text{ mg kg}^{-1}$ , najwyższe nagromadzenie tego metalu notowano w odpadach zawierających ponad 16% siarczków żelaza (rys. 13C). Zawartości arsenu zmieniają się od  $500 \text{ mg kg}^{-1}$  do  $900 \text{ mg kg}^{-1}$  i wykazują korelację z zawartościami siarczków żelaza (rys. 13D).



**Rys. 13.** Minerale i pierwiastki w odpadach poflotacyjnych ZMP „Olkusz-Pomorzany” w latach 1980—2005 (obliczone przez autora na podstawie średnich rocznych analiz chemicznych)

Skład mineralny drobnoziarnistych frakcji odpadów występujących na powierzchni składowisk (od 0 m do 0,05 m) bardzo różni się od ich średniego składu przedstawionego na wykresie (rys. 12). Powierzchniowa warstwa odpadów zgromadzonych na koronie składowiska jest zubożona w dolomit, kalcyt oraz minerały ilaste. Wyraźnie wyższe w odniesieniu do średnich są zawartości siarczków Zn-Pb-Fe, węglanów Zn-Pb oraz siarczanów. Frakcje o granulacji po-

niżej 40  $\mu\text{m}$  charakteryzują się wyższym aniżeli frakcje od 40  $\mu\text{m}$  do 63  $\mu\text{m}$  udziałem metalonośnych siarczków Zn i Fe oraz węglanów Pb (tabela 4).

**Tabela 4.** Składniki mineralne odpadów (korona stawu poflotacyjnego, głębokość od 0 m do 0,05 m) [% wag.]. Półilościową ocenę wykonano na podstawie badań rentgenowskich (XRD)

Składniki mineralne	Frakcja < 40 $\mu\text{m}$	Frakcja > 40—63 $\mu\text{m}$
Kwarc	6	4
Dolomit i dolomit ankerytowy	35	51
Kalcyt	19	8
Markasyt	15	13
Piryt	8	5
Sfaleryt	5	3
Galena	0	2
Cerusyit	3	1
Smitsonit	3	3
Getyt	0	5
Siarczany Ca	2	0
Siarczany Zn, Fe, Mg	0	2
Kaolinit, illit, montmoryllonit	4	3

### 3.5.3. Odpady pohutnicze

Do lat osiemdziesiątych XX wieku w Bukownie rudy utlenione Zn-Pb były przerabiane metodą prażenia w piecach przewalowych. Powstałe w tym procesie odpady charakteryzują się skomplikowanym składem mineralnym. W sąsiedztwie huty w Bukownie, na nadpoziomym składowisku, zgromadzono kilka milionów ton żużli i odpadów pohutniczych (fot. 2b). W drobnoziarnistych frakcjach powierzchniowej warstwy gleby występującej w bezpośrednim sąsiedztwie składowisk pohutniczych autor zidentyfikował minerały pierwotne Zn-Pb-Fe oraz liczne minerały powstałe w procesach hutniczych (tabela 5). Szczególnie interesujące są syntetyczne produkty przemian pirolitycznych zawierające w swej strukturze metale ciężkie. Należą do nich krzemiany z grupy melilitów, np. hardystonit  $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ , tlenki z grupy spineli Zn, V, Mg oraz ołów metaliczny. Cynk gromadzi się nie tylko w siarczkach (sfaleryt i wurcyt), występuje także w minerałach z grupy hydrotalkitów (tabela 5).

**Tabela 5.** Minerale w powierzchniowej warstwie gleb występujących w sąsiedztwie składowisk z hutniczej przeróbki rud Zn-Pb — Identyfikacja XRD

Lokalizacja	Minerały pierwotne	Minerały kruszcowe	Produkty utlenienia lub pirolizy
Hałda pohnucza — 10 m od pod- stawy składowiska	kalcyt, aragonit, kwarc, ankeryt, illit	galena, sfaleryt, piryt, markasyt, wurcyt	gips, getyt, hemimorfit, magne- tyt, maghemit, magnesioferyt, hematyt, klinopiroksen Ti-Al, melilit (hardystonit, akermanit, gehlenit), moniticellit, pirotyn, spinele Zn, V, Mg, mackinawit, srebrodolskit, Pb metaliczny, mullit, hydrotalkity (pyroaurit, desautelsyt, brugnatellit)

### 3.5.4. Odpady z historycznej przeróbki rud

Szczególnie interesującym obiektem badań są miejsca historycznej eksploatacji i przeróbki rud. Badania na tych terenach umożliwiają ocenę przemian chemicznych minerałów, jakie mają miejsce w długoletnich okresach oddziaływania czynników hipergenicznych. Do podjęcia badań na terenach dawnych składowisk skłoniła autora obserwacja, że inicjalne zespoły roślin kserotermicznych selektywnie zasiedlają jedynie niektóre obszary składowisk (fot. 2c). Interesujące było zbadanie cech składu mineralnego podłoża, na którym możliwa jest wegetacja roślin i rozwój ryzosfer.

Popłuczkowe i poflotacyjne odpady powstałe w XIX i na początku XX wieku są bardzo ciekawe z uwagi na zróżnicowany i skomplikowany skład mineralny i chemiczny. Różnią się znacznie od współczesnych odpadów, mają inne cechy fizyczne, chemiczne oraz żółto-czerwoną barwę (fot. 2c—f).

Największy obszar zajmuje składowisko powstałe w wyniku działalności płuczki „Józef” w Pomorzanach. Tereny, na których zgromadzone są odpady, zajmują powierzchnię ok. 6 ha (fot. 2c, d). W zakładzie od 1896 roku do 1931 roku wzbogacano rudy utlenione i siarczkowe eksploatowane w kopalni galmanu „Józef” w Olkuszu Starym oraz kopalniach „Ulisses” w Tłukiencie i „Krażek” w Bolesławiu. Pierwotnie składowisko miało formę nieregularnych, rozdzielonych rowami przyzmy o wysokości do 10 m. Od końca lat pięćdziesiątych XX wieku prowadzono nieregularną eksploatację tych odpadów (ok. 7 000 t rocznie), które były dodawane do wsadu w procesie ogniowej przeróbki rud tlenkowych. W latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku eksploatację zakończono; do 2007 roku na składowisku pozostało kilkanaście tysięcy ton odpadów. W latach 2008—2009 wykonano prace rekultywacyjne na obszarze dawnej płuczki.

Zasięg występowania odpadów związanych z historycznymi procesami płukania rud jest znacznie większy. W okresie działalności płuczki wody technologiczne były odprowadzane do plejstocenijskich piasków. W odległości ok. 2 km na zachód od płuczki „Józef”, na powierzchni kilku hektarów (ok. 3 ha), powstały zasobne w metale ciężkie aluwia (fot. 2f). Prace rekultywacyjne ograniczyły obszar ich występowania na powierzchni, jednak nie zapewniły pełnej fitostabilizacji.

Na powierzchni składowisk jedynie lokalnie wykształciły się gleby inicjalne z nielicznymi gatunkami roślin charakterystycznych dla ubogich siedlisk i kserotermicznych muraw, np.: *Dianthus carthusianorum*, *Cardaminopsis arenosa*, *Calamagrostis epigeios*, *Armeria maritima*, oraz mchów i porostów (fot. 2c). Ograniczona wegetacja, a tym samym rozwój ryzosfery, następuje na czerwonych, zasobnych w węglany, odpadach. Rośliny porastają inicjalną glebę, mimo że średni wagowy udział siarczków, węglanów Zn i Pb oraz tlenków Fe w podłożu, na którym się wykształciła, przekracza 16% (tabela 6). Brak pełnej pokrywy glebowej i roślinności sprzyja erozji i redepozycji odpadów poza obszar pierwotnego składowiska (fot. 2d). Ich najdrobniejsze frakcje są przenoszone do aluwii cieków płynących w rejonie składowisk (fot. 2e).

Składowiska powstałe w wyniku płukania rud Zn-Pb w XIX i na początku XX wieku mają barwy czerwone lub żółto-pomarańczowe. Są twarde i odporne na erozję, dlatego budują pionowe skarpy i izolowane bloki (fot. 2c). Jasnoszare kolory są charakterystyczne dla odpadów pochodzących z flotacyjnej przeróbki rud prowadzonej w końcowym etapie działalności płuczki „Józef”. Charakterystyczną cechą odpadów występujących w rejonie płuczki „Józef” jest bardzo wysoki udział minerałów cynku, ołowiu i żelaza (tabela 6). Skład mineralny inicjalnych gleb oraz czerwonych, jasnych i drobnoziarnistych odpadów aluwialnych jest odmienny (tabela 7).

**Tabela 6.** Udział minerałów metalonośnych w powierzchniowej warstwie gleby i odpadów w rejonie płuczki „Józef” [% wag.]

Powierzchniowa warstwa (od 0 m do 0,05 m)	Minerały cynku	Minerały ołowiu	Minerały żelaza	Minerały manganu
Gleby wykształcone na odpadach	6,10 (6,38)	1,03 (0,69)	9,64 (4,27)	0,069 (0,066)
Odpady jasnoszare	2,95 (1,25)	14,56 (8,34)	18,08 (9,45)	0,03 (0,067)
Odpady czerwone	11,55 (8,03)	1,64 (0,67)	19,99 (8,34)	0,104 (0,061)
Fracja ilasta	4,29	10,39	39,87	0,002
Współczesne aluwia, blisko składowisk	9,68 (6,24)	3,93 (2,70)	24,68 (15,50)	0,046 (0,034)
Aluwia wód popłuczkowych (XIX wieku)	7,35 (5,67)	5,21 (2,73)	32,73 (6,45)	0,093 (0,077)

(δ) — odchylenie standardowe.

**Odpady o barwie czerwonej** zbudowane są z tlenków i wodorotlenków Fe, wśród których przeważa getyt (od 11,9% wag. do 28,5% wag.). Bardzo wysoki (do 20,7% wag.) jest udział różnych minerałów Zn: węglanów — smitsonitu i minrecordytu, oraz siarczków (tabela 6). Z płonnych minerałów występują: kwarc, dolomit, ankeryt, kaolinit, illit.

**Odpady jasnoszare** cechują się wysokim udziałem minerałów Pb (do 14,5% wag.), głównie galeny, anglezytu i plumbojarosytów (tabela 7). Żelazo jest związane w siarczkach — piryty i markasyty. Udział minerałów cynku dochodzi do kilku procent (tabela 6); reprezentują je głównie siarczki. Charakterystycznym składnikiem jest gips, którego udział dochodzi do kilkunastu procent wagowych, rzadziej spotykany jest baryt. Podstawowymi składnikami są minerały ilaste i krzemionka; bardzo mało jest węglanów Ca i Ca-Mg.

**Aluwia metalonośne** powstawały w procesach płukania rud Zn-Pb. Drobnopiękiste frakcje rud Zn-Pb wraz z wodami technologicznymi były odprowadzane do piasków czwartorzędowych (fot. 2f). Współczesne aluwia, tworzące się w wyniku spływu powierzchniowego i drenażu składowisk (fot. 2e), mają podobny skład mineralny, jak aluwia popłuczkowe (tabele 6 i 7). W obszarach występowania tego rodzaju osadów brak jest roślinności (fot. 2f). Są one zbudowane z drobnopiękistych frakcji (< 0,045 mm). W składzie mineralnym dominują minerały ilaste, tlenki i wodorotlenki Fe, siarczki oraz tlenki Zn i Pb, a także gips. Zidentyfikowano również: hemimorfit, jarosyt hydroniowy, minrecordyt i inne minerały wtórne (tabela 7).

**Tabela 7.** Minerale w glebach i odpadach (płuczka „Józef”) — Identyfikacja metodami XRD

Gleba/odpad (numer próby)	Minerały pierwotne	Minerały kruszczone	Minerały wtórne
Gleby wykształcone na odpadach (11, 12, 13)	dolomit, ankeryt, kwarc, kalcyt, kaolinit, illit	sfaleryt, galena	smitsonit, getyt, minrecordyt, gips
Odpad jasnoszary (1, 2, 3, 5)	kwarc, kaolinit, illit	galena, sfaleryt, piryt, markasyt, baryt	gips, anglezyt, jarosyt, plumbojarosyt
Odpad czerwony (8, 9a, 11)	ankeryt, kwarc, kaolinit, illit, dolomit	sfaleryt, galena	getyt, smitsonit, cerusyt, minrecordyt, plumbojarosyt, hemimorfit, gips
Aluwia wód popłuczkowych (PJO < 0,045 mm)	dolomit, kwarc, kaolinit, skałki	piryt, sfaleryt, markasyt, galena	gips, plumbojarosyt, jarosyt hydroniowy, minrecordyt, getyt, hemimorfit, chlorki Mg i Pb, sylwin, srebrodolskit
Aluwia wód popłuczkowych (PJO > 0,18 mm)	kwarc, dolomit, kaolinit, illit, skałki	piryt, sfaleryt, galena	getyt, plumbojarosyt, gips, hemimorfit, minrecordyt

## **4. Składniki mineralne gleb z terenów zanieczyszczonych przez górnictwo i hutnictwo rud Zn-Pb**

Gleby wykształcone na plejstocenijskich, fluwioglacjalnych piaskach (obszary C—F) charakteryzują się dominacją kwarcu, minerałów ilastych i skaleni. W obszarach płytkiego występowania skał węglanowych (obszar B, G) gleby cechuje znaczny udział węglanów Ca-Mg-Fe, minerałów ilastych oraz kwarcu. W sąsiedztwie składowisk poflotacyjnych, pohutniczych i popłuczkowych na korzeniach roślin oraz w ich bezpośrednim sąsiedztwie spotykane są zróżnicowane zespoły minerałów metalonośnych. Składniki mineralne występujące na korzeniach lub w odległości do kilkudziesięciu mikronów od korzeni traktowane są jako materiał ryzosfery. Licznie reprezentowane są pierwotne siarczki Zn-Pb-Fe, wtórne węglany, baryt oraz uwodnione siarczany Ca (tabela 8). Siarczany Ca, Mg, Fe, Zn i Pb pojawiają się masowo. Na terenach pogalmanowych (obszary B i G) ryzosfery wykształciły się w antropogenicznie zmienionych glebach. Frakcje ciężkie są wzbogacone w metalonośne siarczki, węglany, baryt oraz siarczany Fe, Mg, Pb. Zidentyfikowano także: magnetyt i spinele Fe, V, Cr, krzemiany wyspowe i łańcuchowe, węglany hydroksylowe, pirotyt i mackinawit oraz metaliczny Pb, Fe-Ni (tabela 8).

Badane gleby mają skomplikowany polimineralny skład, co utrudnia identyfikację składników mineralnych metodami rentgenowskimi. Wyniki badań są zadowalające dopiero po rozdzieleniu badanych gleb na frakcje. Najlepsze dyfraktogramy, pozwalające na jednoznaczne rozpoznanie składników mineralnych, uzyskiwano z drobnoziarnistych frakcji ( $< \mu\text{m}$ ).

W drobnoziarnistych ( $< 40 \mu\text{m}$ ) frakcjach wydzielonych z powierzchniowej warstwy gleb wykształconych z piasków (obszary C—E) wysoki jest udział ziaren dolomitu, ankerytu i kalcytu (od 8% do 28%), bardzo dużo jest także

siarczoków Zn-Pb-Fe (od 7% do 20%) (tabela 9). W odległości do 2,5 km od składowisk udział siarczoków w drobnoziarnistych frakcjach gleb jest tak wysoki (do 7%), że możliwa jest ich identyfikacja i ilościowe oznaczenie metodami rentgenowskimi (tabela 9).

**Tabela 8.** Składniki mineralne powierzchniowej warstwy gleb na terenach objętych wpływami górnictwa rud Zn-Pb — Półilościowa identyfikacja XRD

Lokalizacja	Minerały pierwotne		Minerały — frakcja ciężka	
1	2		3	
Składowiska poflotacyjne (obszar A)	dolomit kalcyt kwarc ankeryt illit kaolinit chloryty	+++++ ++ ++ + +   	markasyt, piryt sfaleryt, wurcyt galena getyt cerusy smitsonit gips baryt minrecordyt	+++++ +++ ++ ++ + + +   
Tereny pogalmanowe (obszar B)	dolomit kalcyt kwarc ankeryt skalenie K, Na illit chloryty smektyty kaolinit	++++ +++ +++ + + +     	getyt markasyt sfaleryt, wurcyt galena smitsonit cerusy gips baryt anglezyt anhydryt hemimorfit jarosyt i j. hydroniowy heksahydryt minrecordyt magnetyt pirotyn i mackinawit spinele Zn, V, Cr, Mg Pb metaliczny melilit monticellit hydrotalkity klinopiroksen srebrodolskit	++++ ++ ++ ++ + + + +                                       
Tereny zalesione, nieużytki (obszar C—F)	kwarc skalenie Na, K, Ca illit kaolinit dolomit ankeryt kalcyt	+++++ +++ ++ + ++   	markasyt, piryt getyt hematyt galena sfaleryt gips i bassanit magnetyt	+++ ++ + + +   



1	2		3	
	muskowit		mullit cyrkon tlenki Fe-Ti	   
Tereny pogalmanowe (obszar G)	kwarc dolomit ankeryt skalenie kalcyt illit kaolinit	+++ ++ ++ ++ +   	magnetyt piryt, markasyt galena plumbojarosyt minrecordyt mullit	+++ ++ +     

+ — identyfikowane we wszystkich badanych próbkach (około 1 do kilku procent), ++ — powyżej kilku procent, +++ — kilkanaście procent, ++++ — kilkadziesiąt procent, +++++ — dominujący składnik powyżej 50%, | — zawartości śladowe.

Drobnoziarniste (< 40 μm) frakcje gleb z terenów pogalmanowych zawierają do 23% dolomitu i kalcytu, lokalnie udział siarczków Zn-Pb-Fe dochodzi do 27%, a tlenków i wodorotlenków Fe — do 12%. Wśród metalonośnych węglanów najwięcej jest smitsonitu (do 3%). Zidentyfikowano także węglany Zn o składzie podobnym do minrecordytu. Cerusyt nie gromadzi się w drobnoziarnistych frakcjach, na ogół buduje ziarna krystaliczne o rozmiarach znacznie przekraczających 40 μm. W glebach leżących blisko składowisk poflotacyjnych często występują znaczne ilości siarczanów Ca (gips, bassanit) (tabela 9). W niektórych próbkach identyfikowano także niewielkie ilości siarczanów Fe (jarosyty, heksahydryty) i Zn (bianchit).

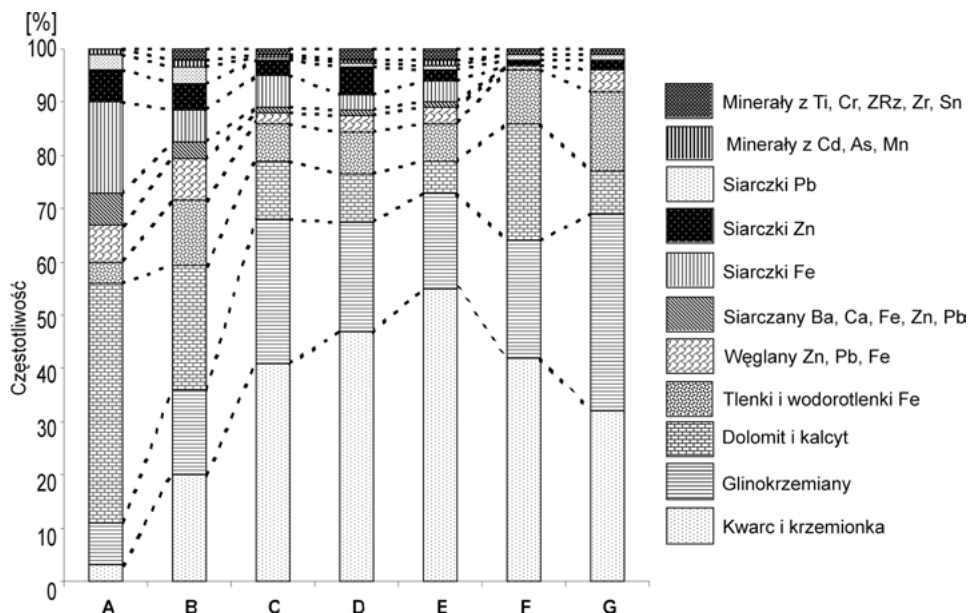
**Tabela 9.** Procentowy udział składników mineralnych w powierzchniowej warstwie gleb (frakcja < 40 μm, półilościowe oznaczenia metodami XRD)

Minerały	Składowiska poflotacyjne (A)	Na E i NE od składowisk poflotacyjnych; obszar C—E			Na W i SW od składowisk odpadów poflotacyjnych; obszar B			
		0,2 km	0,4 km	2,5 km	0,2 km*	0,5 km	1,0 km	2,0 km
Kwarc	6	36	25	52	2	43	60	23
Dolomit i ankeryt	33	25	28	8	8	18	8	20
Kalcyt	10	3		5		5		1
Markasyt	15	10	6	0	10	10		5
Piryty i sfaleryty	18	9	8	6	14	8		18
Galena	2		6	1		2		4
Cerusyt	8			0				
Smitsonit	5			0	1	1		3
Tlenek i wodorotlenek Fe	1	2	15	5	12	1	7	12
Siarczany Ca, Zn, Fe, Mg	2			1	53	śl.		śl.
Skalenie K, Na i Ca		8	3	12		10	15	8
Mullit		5	8	2				4
Kaolinit, illit i miki		2	1	8		2	10	2

\* Obniżenie terenu w sąsiedztwie składowisk poflotacyjnych.

Za pomocą metod rentgenowskich nie można zidentyfikować wszystkich składników mineralnych gleb. Analiza rentgenogramów pozwoliła na oznaczenie składników krystalicznych, których udział jest wyższy od 1% wag. do 5% wag.

Znacznie więcej szczegółowych informacji na temat wykształcenia i składu chemicznego gleb można uzyskać dzięki badaniom skaningowym. Wyniki badań SEM opartych na analizie widm (EDX) oraz cech morfologicznych umożliwiają jednoznaczne rozpoznanie wielu składników mineralnych. Autor szczególną uwagę poświęcił tym ziarnom i agregatom mineralnym, które w swej strukturze zawierały metale ciężkie. Opracowanie wyników badań skaningowych przeprowadzonych na dużej liczbie preparatów pochodzących z poszczególnych obszarów badań pozwoliło na wykonanie zestawień przedstawiających częstotliwość występowania poszczególnych grup minerałów w powierzchniowej warstwie gleby (rys. 14). Opierając się na wynikach badań skaningowych, można uogólnić, że głównymi składnikami badanych gleb są kwarc i glinokrzemiany. Węglany są reprezentowane przez drobnoziarniste ziarna dolomitu, rzadziej kalcytu i ankerytu. Najzasobniejsze w węglany (od 22% do 23%) są gleby i ryzosfery, występujące na terenach pogalmanowych (obszar B) oraz gleby wykształcone z wapieni (obszar F). W ryzosferach występujących w glebach sąsia-



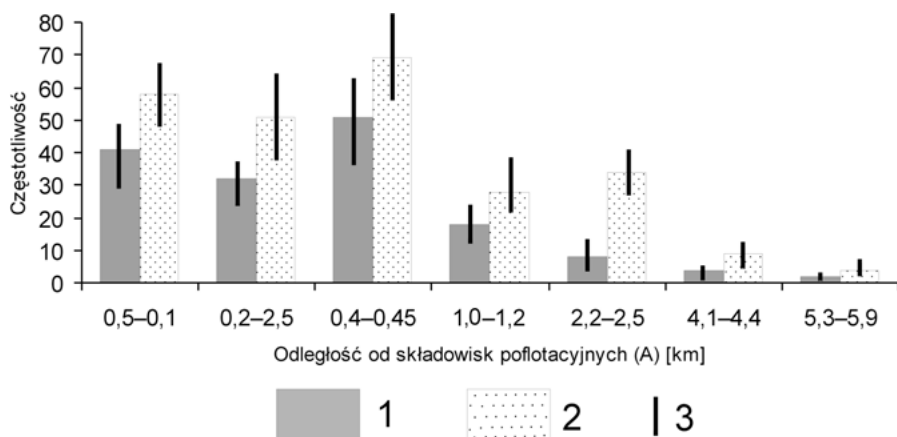
**Rys. 14.** Częstotliwość występowania minerałów w powierzchniowej warstwie gleby (frakcje < 0,7 mm). Lokalizacja z rys. 10:

**A** — składowiska odpadów poflotacyjnych, **B** — tereny pogalmanowe Bolesław, **C** — obszar 0,2 km na NE od składowisk, **D** — obszar od 0,2 km do 0,4 km na NE od składowisk, **E** — obszar od 1,0 km do 2,5 km na NE od składowisk, **F** — obszar od 2,5 km do 7,0 km na NE od składowisk, **G** — tereny pogalmanowe w Strzemieszycach i Sławkowie. Zestawiono na podstawie badań 157 próbek, w których wykonano 1024 obrazy BSE i ok. 800 mikroanaliz EDS

dujących ze składowiskami udział węglanów także jest wysoki (od 6% do 10%). Z minerałów metalonośnych najczęściej jest tlenków Fe (od 7% do 15%). Koncentrują się one w glebach na terenach pogalmanowych w Bukownie (B) i Strzemieszycach (G) (rys. 14). W powierzchniowej warstwie gleby zalegającej w odległości do 2 km od składowisk bardzo wysoki jest udział siarczków Zn (od 2% do 5%) i Fe (od 3% do 6%). Najwięcej siarczków Pb (do 3%) występuje na terenach pogalmanowych w Bukownie, a w pozostałych obszarach ich udział jest znacznie niższy (rys. 14). Metalonośne minerały węglanowe Zn, Pb i Fe są reprezentowane przez smitsonit, minrecordyt, cerusyt i syderyt (tabela 8). Na terenach pogalmanowych oraz obszarach leżących blisko składowisk ich procentowy udział w składzie mineralnym badanych gleb jest wysoki i dochodzi do kilku procent (rys. 14). Z minerałów siarczanowych najczęściej identyfikowano uwodnione siarczany Ca (gips, rzadko bassanit) oraz siarczan Ba (baryt). Wtórne siarczany Fe, Zn, Pb często tworzą cienkie warstewki na powierzchni pierwotnych siarczków. Z innych minerałów zawierających metale najczęściej reprezentowane były składniki zawierające Mn, o wiele rzadziej zaś Cd i As. W nielicznych preparatach identyfikowano izolowane, niewielkie (do 10  $\mu\text{m}$ ) ziarna zbudowane z minerałów Cu, Sn, Cr, Ag, Sb i Bi. Znacznie częściej reprezentowane są minerały zawierające: Ti, Zr, P i pierwiastki ziem rzadkich, które są akcesorycznymi składnikami piasków fluwioglacjalnych. W glebach wykształconych z piasków często identyfikowano cyrkon, apatyt i tlenki tytanu.

Analiza obrazów skaningowych wykazała, że ok. od 20% do 30% badanych korzeni objętych jest mikoryzą. Względna ilościowa ocena udziału minerałów metalonośnych wskazuje, że ziarna zawierające metale częściej gromadzą się na korzeniach objętych mikoryzą niż na korzeniach bez mikoryzy (rys. 15). W analizie uwzględniono ziarna mineralne większe od 1  $\mu\text{m}$  występujące na odcinkach korzeni o długości 500  $\mu\text{m}$  i grubości od 10  $\mu\text{m}$  do 50  $\mu\text{m}$ . Korzenie pochodziły z materiału glebowego pobranego w odległości do 6 km od składowisk odpadów poflotacyjnych. Izolowane, submikroskopowej wielkości ziarna utrzymują się na ryzopłanie dzięki sieci strzępków symbiotycznych grzybów ektomikoryzowych występujących w badanych ryzosferach (fot. 3a, e). Lokalnie w strefach zmikoryzowanych oraz mufkach grzybowych dochodzi do nagromadzenia drobnych, submikroskopowych metalonośnych ziaren (fot. 3d—f). Zaobserwowano także, że częstotliwość występowania minerałów zawierających Zn, Pb, Fe na korzeniach roślin zwiększa się wraz ze zmniejszaniem odległości od składowisk odpadów (obszar A) (rys. 15). W ryzosferach sąsiadujących ze składowiskiem (obszar C, D), na odcinkach korzeni o długości od 200  $\mu\text{m}$  do 500  $\mu\text{m}$ , identyfikowano od 25 do 70 metalonośnych ziaren (fot. 3b, d, 5a, 6a), reprezentowanych najczęściej przez siarczki Fe, Zn, Pb, tlenki Fe oraz węglany Zn i Pb. Na korzeniach pobranych w dalszej odległości od składowisk (powyżej 2,5 km) metalonośnych ziaren jest znacznie

mniej (rys. 15). W odległości kilku kilometrów (obszar F, rys. 10) na epidermie korzeni identyfikowano nieliczne ziarna (od 0 do 4) zawierające w swym składzie metale ciężkie (rys. 15).

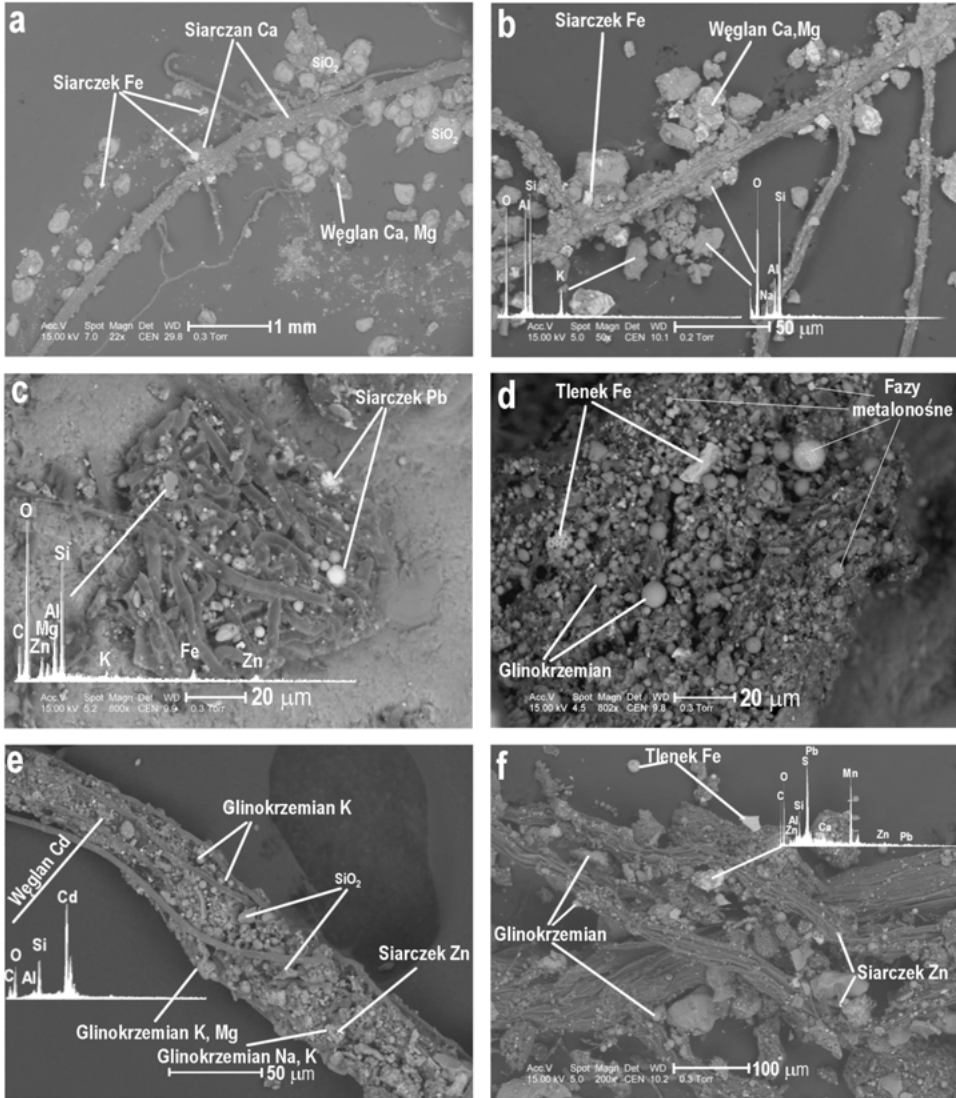


**Rys. 15.** Średnia częstotliwość występowania metalonośnych ziaren na korzeniach roślin: 1 — korzenie niezmikoryzowane, 2 — korzenie zmikoryzowane, 3 — odchylenie standardowe (Korzenie bez mikoryzy — 60 preparatów, ziaren 1454, korzenie z mikoryzą 26 preparatów, ziaren — 1027)

#### 4.1. Metalonośne składniki mineralne w ryzosferze

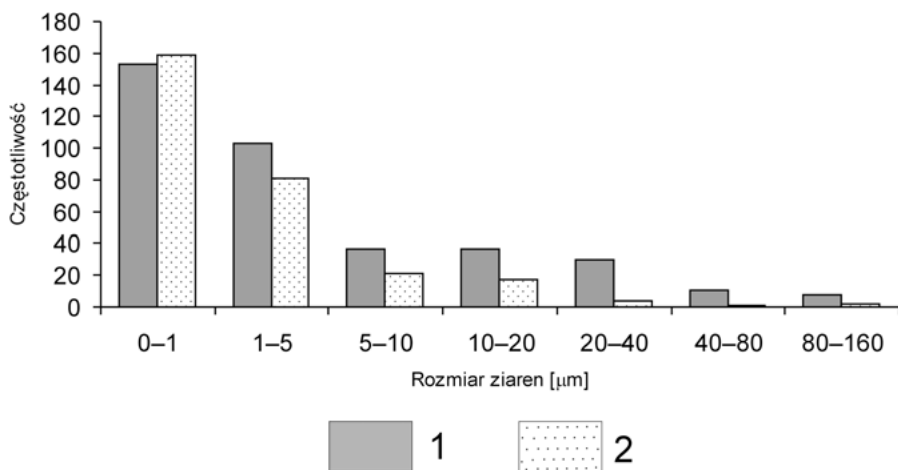
Charakterystyczną cechą badanych korzeni jest duża częstotliwość występowania minerałów metalonośnych. Mogą one stanowić do 20% wszystkich minerałów zgromadzonych na powierzchni korzeni (fot. 3d, e). Występują na korzeniach głównych, włoskowatych i stożkach wzrostu, lokują się w miejscach rozgałęzień korzeni bocznych. Niekiedy ziarna mineralne są „uwięzione” w zagłębieniach epidermy korzeni. Spotykane są także na plechach glonów, ryzoidach mszaków oraz mikrofaunie (fot. 3a—c, e, f). Gromadzą się również na obumarłych fragmentach materii organicznej.

Minerały metalonośne wchodzi w skład agregatów zbudowanych z kwarcu, minerałów ilastych, skaleni, dolomitu, kalcytu i tlenków Fe. Na powierzchni korzeni budują polimineralne, zagregatyzowane warstewki o grubości od kilku do kilkunastu mikronów (fot. 3e, f). Pokrywają częściowo lub całkowicie ryzoplannę. Metalonośne agregaty mają zróżnicowane drobnokrystaliczne, kuliste lub amorficzne, formy. Wykształcone są w postaci submikroskopowej wielkości ziaren, w ponad 90% ich rozmiary nie przekraczają 5  $\mu\text{m}$  (rys. 16). Większe ziarna (od 20  $\mu\text{m}$  do 160  $\mu\text{m}$ ) częściej są spotykane w sąsiedztwie składowisk i huty cynku. Największy udział w dystrybucji metali ciężkich mają minerały Fe, Zn



**Fot. 3.** Korzenie roślin oraz występujące na ich powierzchni glony, mszaki i strzępki grzybów: **a** — korzeń *Deschampsia caespitosa*, obszar B; **b** — korzeń *Festuca ovina*, obszar C; **c** — glony, ryzoidy mszaków, obszar D; **d** — korzeń *Viola tricolor*, obszar D; **e** — korzeń *Armeria maritima* ze strzępkami grzybów mikoryzowych, obszar E; **f** — korzeń *Deschampsia caespitosa*, obszar E

i Pb, rzadziej zaś spotykane są ziarna zawierające Mn, Cd, Cu, Bi, Sn, Ag oraz metaloidy As i Sb. Metale takie, jak: Zn, Pb, Fe, Cd, występują w strukturze krystalicznych siarczków lub węglanów; wchodzi w skład polimineralnych agregatów o skomplikowanym składzie lub mogą być zaabsorbowane przez minerały ilaste oraz tlenki Fe i Mn.

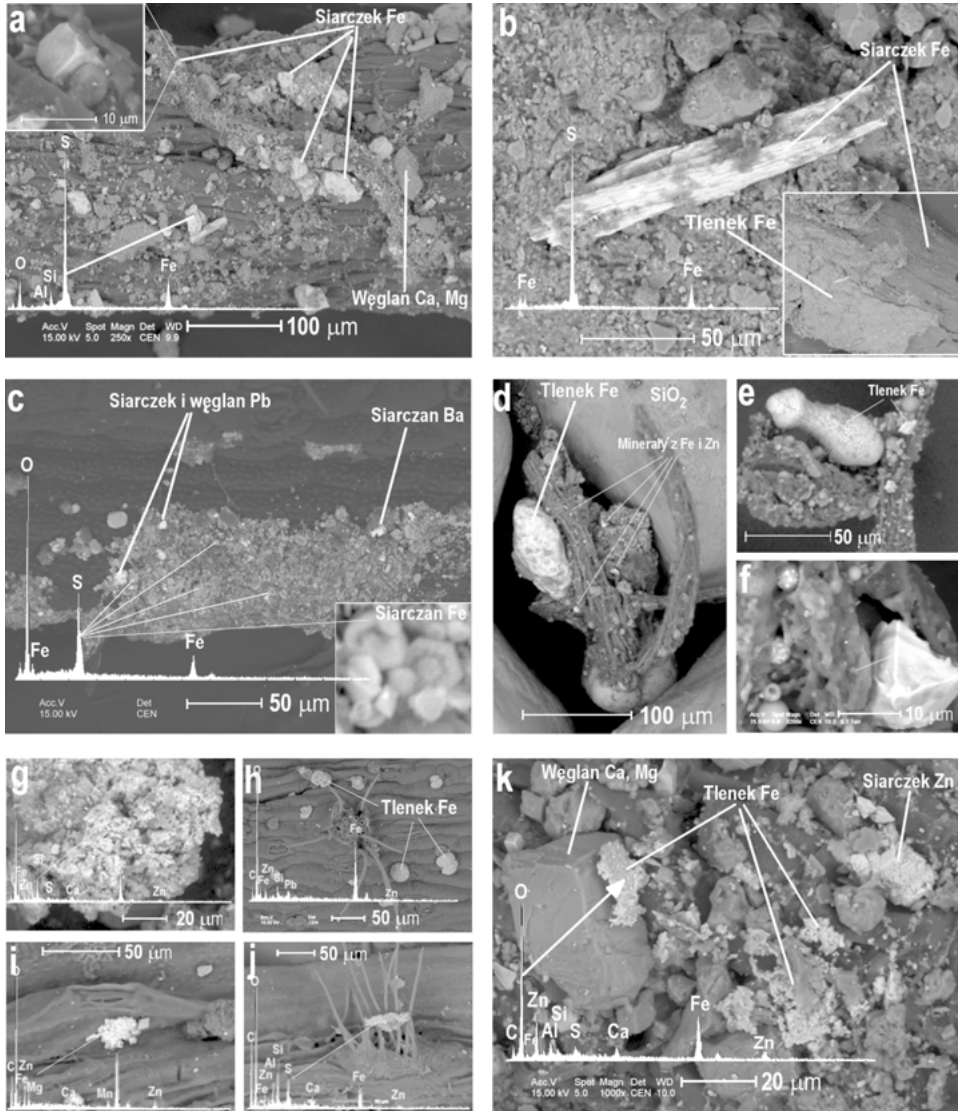


**Rys. 16.** Dystrybucja metalonośnych ziaren mineralnych w drobno- i średnioziarnistych frakcjach badanych gleb:

1 — obszar do 2,5 km od składowisk odpadów i huty, 2 — obszar leżący dalej niż 2,5 km na NE od składowisk odpadów i huty ( $n = 664$ , 80 obrazów BSE)

#### 4.1.1. Minerale żelaza

Na badanych korzeniach i współwystępujących z nimi glonach lub grzybach minerały zawierające metale ciężkie najczęściej reprezentowane są przez ziarna zawierające żelazo. Analiza częstotliwości występowania poszczególnych grup minerałów wskazuje, że najwięcej jest tlenków (od 7% do 15%) oraz siarczków (od 0,1% do 6%) (rys. 14). Blisko składowisk (obszary B, C, D) minerały Fe występują masowo, ich udział w drobnoziarnistych frakcjach powierzchniowej warstwy gleb dochodzi do kilkudziesięciu procent (tabela 9). Występujące na korzeniach roślin ziarna siarczków Fe najczęściej mają rozmiary od 5  $\mu\text{m}$  do 100  $\mu\text{m}$  (fot. 4a, b, g). W niektórych ryzosferach wykształconych w glebach sąsiadujących ze składowiskami (obszary: A, B, C, D, rys. 10) na 0,5 cm odcinku korzenia zgromadzonych jest kilkadziesiąt ziaren siarczków Fe (fot. 4a). Wśród najdrobniejszych ziaren (od 2  $\mu\text{m}$  do 20  $\mu\text{m}$ ) często spotykane są formy krystaliczne w postaci sześciątów lub prostokątnych dwunastościanów. Naroża sześciątów są słabo zaokrąglone. Większe ziarna występują w nieregularnych i izometrycznych formach, a ich powierzchnia jest mocno zerodowana. Mikroanalizy EDS oraz cechy morfologiczne czasami pozwalają zidentyfikować piryt (fot. 4a); jest to jednak możliwe jedynie wtedy, gdy mamy do czynienia z typową dla danego minerału formą krystalizacji. Mocno wydłużone ziarna siarczków Fe to prawdopodobnie markasyt (fot. 4b). Duże ziarna siarczków Fe reprezentowane przez



**Fot. 4.** Minerale żelaza:

**a** — korzeń *Dactylis glomerata*, obszar B; **b** — korzeń niezidentyfikowanej rośliny, obszar F (Parcelle Górne); **c** — korzeń *Cardaminopsis arenosa*, obszar E (rejon płuczki „Józef”); **d** — fragment materii organicznej, obszar E; **e** — korzeń niezidentyfikowanej rośliny, obszar C; **f, g** — korzeń *Calamagrostis epigeios*, obszar D; **h—j** — korzeń *Diantus cartusianorum*, obszar E (rejon płuczki „Józef”); **k** — korzeń niezidentyfikowanej rośliny, obszar B

kryształy o igielkowym pokroju identyfikowano nawet w odległości kilku kilometrów (ok. 5 km) od składowisk. Siarczki żelaza w formie drobnoziarnistych ziaren są także charakterystyczne dla polimineralnych agregatów zbudowanych z dolomitu, glinokrzemianów, tlenków Fe oraz siarczków Zn i Pb.

Występujące w środowisku glebowym siarczki ulegają procesom utlenienia. W pierwszych etapach przemian chemicznych powstają uwodnione siarczany Fe, które tworzą drobnokrystaliczne skupienia (od 1  $\mu\text{m}$  do 5  $\mu\text{m}$ ) o charakterystycznej zonalnej strukturze (fot. 4c).

W ryzosferach niezawierających siarczków Zn, Pb i Fe brak jest także siarczanów Fe, a jedynymi trwałymi minerałami żelaza są wodorotlenki i tlenki. Tlenki Fe występują w postaci izolowanych ziaren lub drobnokrystalicznych skupień o wielkości od 5  $\mu\text{m}$  do 100  $\mu\text{m}$  (fot. 4d—k). Mają formy automorficznych (fot. 4f) lub szkieletowych kryształów (fot. 4g, i, k). Ich rozmieszczenie wskazuje, że krystalizacja miała miejsce bezpośrednio na korzeniach, prawdopodobnie już w okresie wegetacji roślin (fot. 4g, h, j). Owalne narośla lub szkieletowe skupienia tlenków Fe powstają na epidermie, na przykład w miejscach wzrostu korzeni włoskowatych (fot. 4h). Najbardziej wzbogacone w tlenki żelaza są ryzosfery pochodzące z gleb wykształconych na utworach węglanowych w miejscach dawnej eksploatacji lub przeróbki rud Zn-Pb (fot. 4k). Bardzo często ziarna tlenków Fe nie powstały w środowisku glebowym, lecz ich pochodzenie jest allochtoniczne. Świadczą o tym ich obłe kształty oraz erozyjny charakter powierzchni ziaren (fot. 4d, e).

Ziarna tlenków Fe są składnikami wielu polimineralnych agregatów, w których często występuje Zn (fot. 3c, 4g—k, 5g, i). Obecność cynku w mikroporowatych tlenkach Fe i minerałach ilastych najczęściej jest związana z submikroskopowymi, cynkonośnymi minerałami; możliwe, że obecność tego metalu wiąże się z procesami adsorpcji cynku na rozbudowanej powierzchni minerałów ilastych i tlenków. Jednak zastosowane metody nie pozwalają jednoznacznie określić, czy nagromadzenie cynku wiąże się z procesami sorpcji.

#### 4.1.2. Minerały cynku

Minerały cynkonośne występujące na badanych korzeniach są reprezentowane przez minerały siarczkowe, węglanowe i krzemianowe. Zaobserwowano, że często są „uwięzione” na epidermie korzeni przez strzępki grzybów lub korzenie włoskowate, co sprzyja ich gromadzeniu się w ryzosferze (fot. 5a). Submikroskopowej wielkości ziarna siarczków Zn występują także w polimineralnych agregatach zbudowanych z kwarcu i glinokrzemianów (fot. 3b, 5b). Siarczki cynku są reprezentowane przez formy izometryczne, rzadziej wydłużone; ich rozmiary mają wielkość od dziesiątych części mikrona do 120  $\mu\text{m}$  (fot. 5a—c). Krawędzie ziaren są wyraźnie zaokrąglone. Bardzo często, szczególnie na terenach dawnej eksploatacji (obszar B i E), w powierzchniowej warstwie gleby występują bardzo spękane agregaty siarczków cynku, których

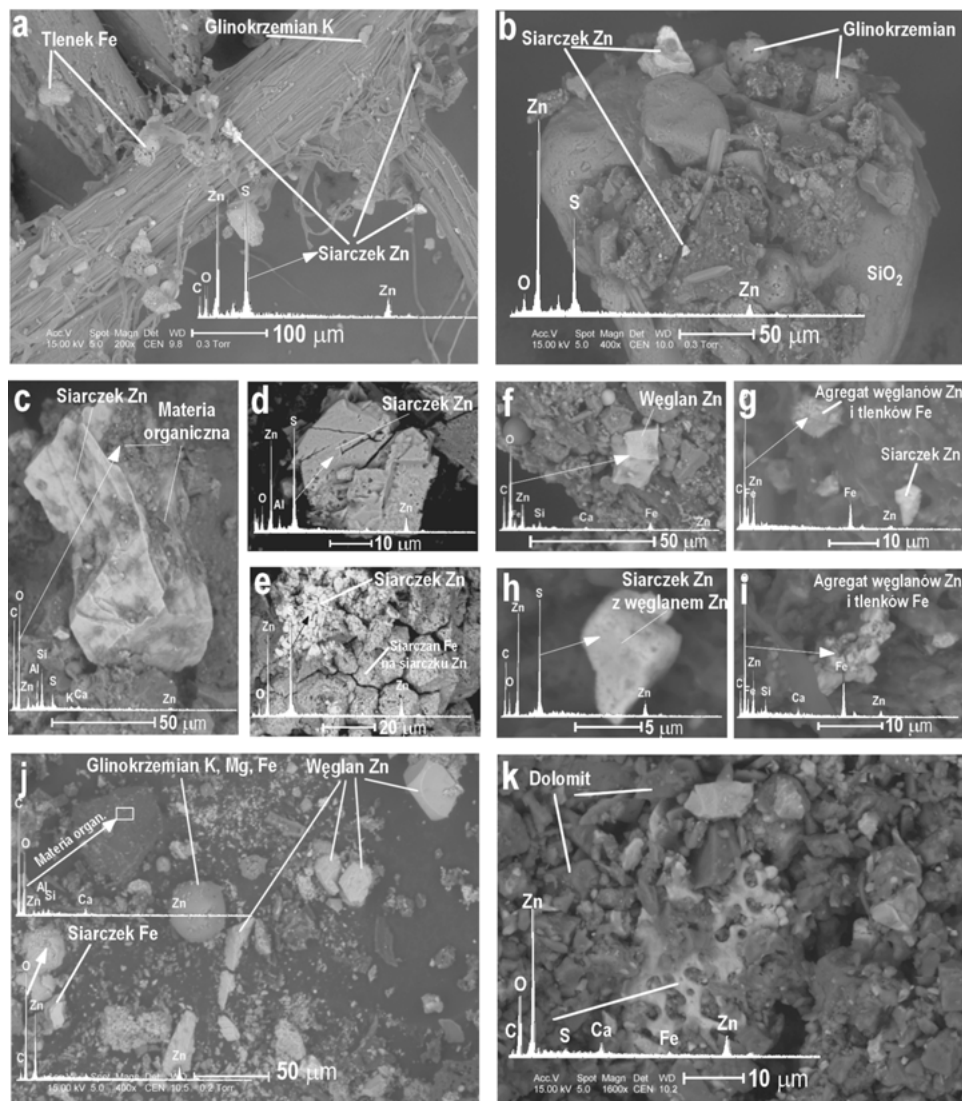


powierzchnia nosi wyraźne ślady rozpuszczania i erozji (fot. 5d, e). Ich nieregularna, mocno porowata powierzchnia mogła powstać w wyniku przemian chemicznych mało odpornych na utlenienie skrytokrystalicznych, koloidalnych odmian siarczków Zn. Odmiany te bardzo często występują w złożach rejonu olkuskiego. Na agregatach siarczków Zn zidentyfikowano także siarczany żelaza i cynku (fot. 5e), widma EDS uzyskane w miejscach występowania siarczaków charakteryzują się bardzo wyraźnym pikiem tlenu oraz mniejszym pikiem dla cynku niż siarki.

Bardzo rzadko spotykane są ziarna siarczków Zn, których powierzchnia nie wykazuje śladów utlenienia. Ich pokrój i skład chemiczny wskazują, że są to monomineralne, krystaliczne ziarna (fot. 5a, b). Widma EDS takich faz są bardzo czyste, wyraźnie zaznaczają się jedynie piki dla cynku i siarki (fot. 5b). Na powierzchni siarczków często gromadzi się materia organiczna oraz glinokrzemiany (fot. 5c), których drobnoziarnista struktura (obserwowana w powiększeniach ok. 3000×) wskazuje, że są to głównie minerały ilaste.

Rozwój procesów utlenienia siarczków Zn prowadzi do powstania polimineralnych agregatów zbudowanych z faz siarczkowych i węglanowych (fot. 5h), tlenków Fe (fot. 5g, i). W końcowych etapach wtórnych przemian mineralnych najbardziej stabilnymi minerałami Zn są węglany (fot. 5j). W glebach mają one jednak ograniczoną trwałość. Pod wpływem roztworów glebowych agregaty węglanów cynku ulegają rozpuszczaniu i erozji (fot. 5k). Ziarna węglanów mają wielkość do 50 μm, są ostro krawędziste (fot. 5f), zaokrąglone (fot. 5h). Rzadko mają formy automorficznych kryształów (fot. 5j). Najczęściej węglany cynku wraz z tlenkami żelaza i glinokrzemianami tworzą drobnoziarniste, polimineralne agregaty (fot. 5i).

W zaawansowanych etapach rozwoju utleniania uruchamiana jest krzemionka, w obecności jonów  $Zn^{2+}$  powstają krzemiany Zn reprezentowane przez hemimorfit. Ich drobnokrystaliczne skupienia (od 2 μm do 5 μm) w paragenezach z węglanami Zn i Cd zostały zidentyfikowane w ryzosferach wykształconych na terenach pogalmanowych (fot. 7g). Minerały cynkonośne były identyfikowane w każdym preparacie przygotowanym z wierzchniej warstwy gleby pochodzącej z obszaru badań B, C, D oraz E (rys. 10). Siarczki oraz węglany cynku masowo występują na korzeniach roślin rosnących kilkaset metrów od składowisk (fot. 3d—f, 5a). Natomiast na korzeniach pobranych w obszarze F z minerałów cynku identyfikowano jedynie nieliczne małe ziarna węglanów o rozmiarach nieprzekraczających 10 μm (fot. 5h, i). W badanych glebach część cynku jest związana w glinokrzemianach, tlenkach Fe oraz materii organicznej. Cynk jest identyfikowany w widmach niektórych glinokrzemianów (fot. 3c) oraz tlenków Fe i Mn (fot. 4g—j). Metal ten gromadzi się w glinokrzemianowych agregatach bogatych w materię organiczną (fot. 5j). Występuje także w wielu ziarnach i polimineralnych agregatach zbudowanych z węglanów Pb oraz tlenków Fe i Mn (fot. 4k, 6b, c, e, f, h). Wyraźne piki cynku stwierdzono w wielu widmach



**Fot. 5.** Minerale cynku:

- a** — korzeń *Festuca ovina*, obszar D; **b** — agregat pochodzący z ryzosfery niezidentyfikowanej rośliny, obszar E; **c** — korzeń *Viola tricolor*, obszar B; **d** — ziarno pochodzące z ryzosfery niezidentyfikowanej rośliny, obszar B; **e** — siarczki pobrane z korzenia *Dianthus cartusianorum*, obszar E (płuczka „Józef”); **f** — korzeń *Cardaminopsis arenosa*, obszar B; **g** — korzeń *Calamagrostis epigeios*, obszar C; **h** — ziarno pochodzące z ryzosfery niezidentyfikowanej rośliny, obszar F (Rabsztyn); **i** — agregaty mineralne pochodzące z ryzosfery *Silene vulgaris*, obszar F (Olkusz, Góra Pomorska); **j** — ziarna pochodzące z ryzosfery niezidentyfikowanej rośliny, obszar B (Krążek); **k** — agregaty na korzeniu niezidentyfikowanej rośliny, obszar B

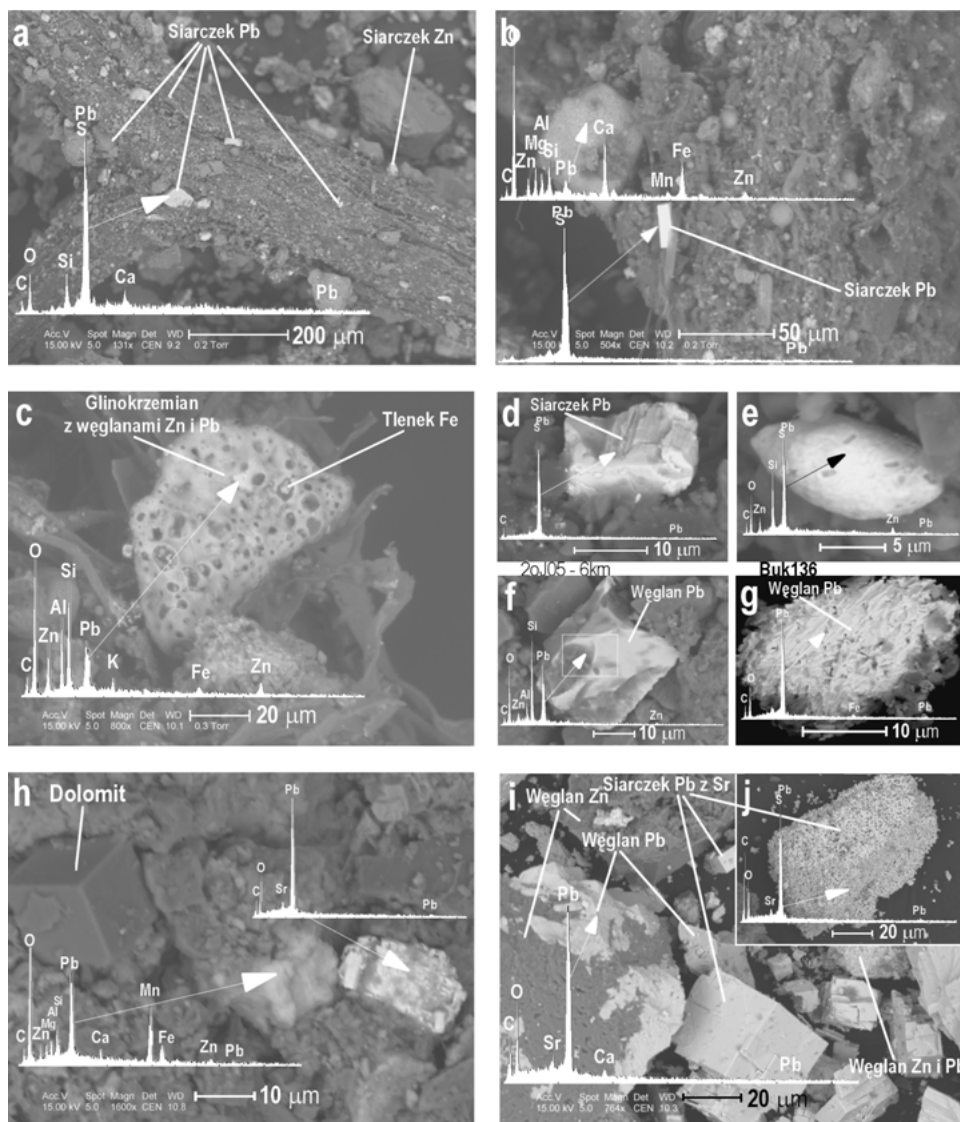
spektralnych uzyskanych z analiz EDS, wykonanych w mikroobszarach (np. 200  $\mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ ), na drobnoziarnistych preparatach pochodzących z obszaru B, C i D.

### 4.1.3. Minerale ołowiu

Badania submikroskopowe ryzosfer potwierdziły, że minerały Pb reprezentowane są głównie przez siarczki i węglany. Ziarna zawierające Pb, ze względu na jasne barwy w obrazach skaningowych oraz wyraźnie zaznaczające się piki Pb w widmach EDS, są łatwe do identyfikacji (fot. 6a—i). W obrazach BSE uzyskanych w niskopróżniowym trybie pracy mikroskopu i niewielkich powiększeniach (np. od 50 do 100×) dobrze widoczne są nawet małe ziarna (od 5  $\mu\text{m}$  do 10  $\mu\text{m}$ ), zawierające w swym składzie Pb. Ziarna siarczków Pb najczęściej mają rozmiary od kilku do 50  $\mu\text{m}$ ; na korzeniach roślin występują w formie izolowanych kryształów o tabliczkowym pokroju (fot. 6a, b, d). Siarczki Pb, które nie wykazują śladów wtórnych przemian, w widmach EDS cechuje obecność wyraźnie zaznaczonego jednego piksu dla Pb i S (fot. 6b). Ponieważ piki ołowiu i siarki występują bardzo blisko siebie, identyfikacja faz siarczkowych może być wykonana jedynie na podstawie dodatkowej analizy widma opartej na wzorcach dostarczonych przez producenta aparatury.

Siarczki Pb często były identyfikowane w ryzosferach sąsiadujących ze składowiskami odpadów poflotacyjnych. Ich ziarna — w liczbie od kilku do kilkunastu — są rozproszone na epidermie korzeni (fot. 6a). W dalszej odległości od składowisk (np. ok. 5 km), w wierzchniej warstwie gleby, także występują ziarna siarczków Pb; są jednak nieliczne, o rozmiarach nieprzekraczających 20  $\mu\text{m}$  (fot. 6d). Powierzchnia tych ziaren nosi ślady wietrzenia i erozji; mają one zaokrąglone krawędzie i liczne spękania rozwinięte wzdłuż głównych kierunków łupliwości. Na tych terenach częściej niż siarczki Pb identyfikowano kilkunastomikronowej wielkości ziarna węglanów Pb. Ich powierzchnie częściowo pokrywa cienka warstewka glinokrzemianów oraz minerałów zawierających Zn (fot. 6f).

Inne są formy występowania minerałów Pb w ryzosferach wykształconych na terenach pogalmanowych i obszarach historycznej przeróbki rud. Agregaty galeny występują w paragenezach z cerusytem i smitsonitem (fot. 6h, i), tworzą duże, krystaliczne skupienia o rozmiarach przekraczających 100  $\mu\text{m}$ . Interesująca jest obecność Sr w składzie chemicznym niektórych minerałów Pb (fot. 6h—j). Badania SEM dowodzą, że rzadko są to pierwotne, nieutlenione na powierzchni siarczki Pb. Najczęściej skład chemiczny ziaren o morfologii typowej dla galeny (fot. 6h, i) cechuje obecność węgla i tlenu, zaznaczona wyraźnymi pikami w widmach EDS. Obecność tych pierwiastków wskazuje, że na powierzchni siarczków występują cienkie powłoki zbudowane z węglanów Pb. Węglany Pb tworzą na powierzchni mikroporowatych, drobnokrystalicznych siarczków Pb warstewki o grubości do kilku mikrometrów. W obrazach BSE strefy wzbogacone w węglany Pb mają wyraźnie ciemniejszą barwę (fot. 6j).



**Fot. 6.** Minerale ołowiu:

**a** — korzeń *Cardaminopsis arenosa*, obszar C; **b** — korzeń niezidentyfikowanej rośliny w asocjacji z fragmentami strzępek grzybów, obszar B; **c** — korzeń *Dactylis glomerata*, strzępki grzybów mikoryzowych, obszar B  
Ziarna na korzeniach niezidentyfikowanych roślin: **d** — obszar F (Klucze); **e** — obszar B; **f** — obszar F (Parcze Górne); **g–j** — obszar B

W badanych glebach występują także glinokrzemianowe, polimineralne agregaty, w składzie których — oprócz Pb — można wyróżnić: Zn, Fe, Mn (fot. 6b, h). Brak siarki w widmach EDS potwierdza, że metale są związane w fazach węglanowych, tlenkach lub innych minerałach trudnych do identyfikacji.

cji. W obrazach BSE agregaty te mają ciemniejsze barwy niż minerały Pb, a ich rozmiary dochodzą do kilkudziesięciu mikronów. Identyfikowane były często, dlatego można przypuszczać, że właśnie w tego rodzaju agregatach jest związana znaczna część ołowiu.

Niektóre bogate w Pb agregaty mają formy przypominające polewy lub nacieki, które mogły powstać w procesach wietrzenia, utlenienia lub rozpuszczania w środowisku glebowym (fot. 6c). Na możliwość biotycznej stymulacji tych procesów zwraca uwagę fakt, że występują w ryzosferach objętych mikoryzą. Ich skomplikowany skład chemiczny i nieregularny kształt może także być efektem przemian w procesach hutniczych.

Analiza składu chemicznego ołowionośnych ziaren wskazuje, że najczęściej są to węglany Pb występujące w asocjacji z węglanami Zn oraz tlenkami Fe. Kształty i morfologia powierzchni bogatych w ołów agregatów są bardzo zróżnicowane; spotyka się formy kuliste lub wrzecionowate (fot. 6e). Niektóre węglany Pb mają porowatą i bardzo nieregularną powierzchnię (fot. 6g). W odniesieniu do ziaren, których skład lub forma są inne niż w rudach Zn-Pb, trudno jednoznacznie ocenić, czy powstały w wyniku wtórnych przemian w środowisku glebowym, atmosferycznej korozji lub wysokotemperaturowej pirolizy hutniczej.

#### 4.1.4. Minerale zawierające kadm, mangan oraz inne metale i metaloidy

W badanych ryzosferach identyfikowano Cd, As i Mn występujące w amorficznych lub krystalicznych ziarnach mineralnych (fot. 7 i 8). Własne minerały tworzy jedynie kadm (fot. 7d, e, i, j). Arsen i mangan rzadko występują we własnych minerałach. Najczęściej wchodzi w skład poliminerálních agregatów lub stanowią domieszkę w siarkosolach (As) bądź tlenkach Fe (Mn). Potwierdzają to mikroanalizy chemiczne wskazujące, że metale te występują w asocjacji z Zn, Pb, Fe oraz Si i Al. Badania chemiczne (ASA) ujawniają wysokie zawartości talu w powierzchniowej warstwie gleby. Jednak identyfikacja tego metalu za pomocą mikroanaliz EDS jest praktycznie niemożliwa, ponieważ pik Tl w widmach linii  $K\alpha$  i  $L\alpha$  pokrywa się z pikiem siarki. Powinowactwo geochemiczne talu z siarką sprawia, że metal ten gromadzi się głównie w siarkosolach i siarczokach żelaza. W badanych glebach identyfikowane były także minerały zawierające takie metale, jak: Ti, Cr, Zr, Ce, La, Th, Cu, Sn, V, Ni, Bi, Ag i V. Ich obecność jest związana z ciężkimi frakcjami piasków fluwiogłacjalnych oraz metalonośnymi składnikami pyłów przemysłowych emitowanych przez zakłady przemysłowe GOP lub lokalne źródła.

### Minerały z Cd

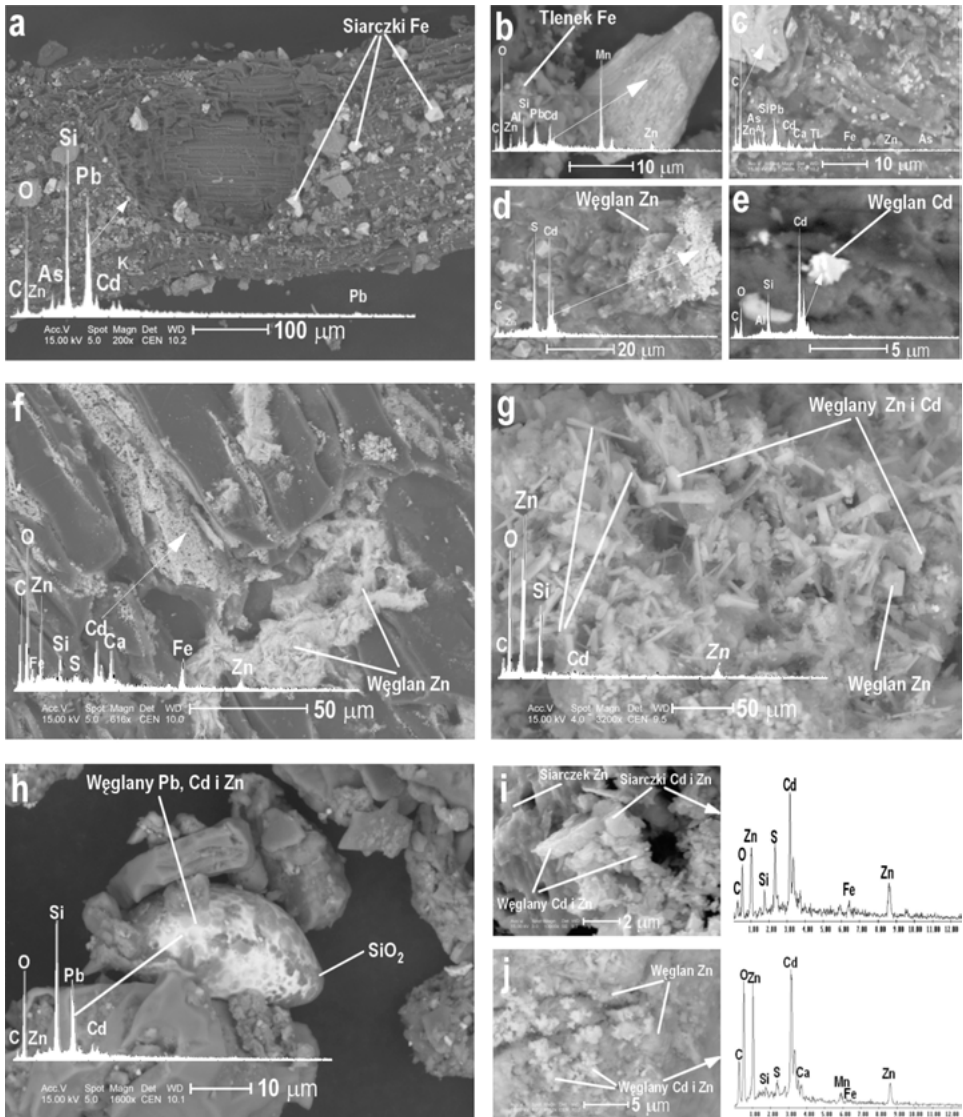
Minerały zawierające kadm stosunkowo często występują na ryzopłanie i organicznych składnikach ryzosfer (fot. 3e, 7a—e). Dokładniejsze rozpoznanie kadmonośnych faz jest możliwe w przypadku zastosowania dużych powiększeń (> 2000×). Minerały te mają formy izolowanych ziaren o rozmiarach nieprzekraczających od 1 μm 2 μm, znacznie rzadziej są to polimineralne agregaty o wielkości do 25 μm (fot. 7b, c, e). Kadm związany jest w fazach siarczkowych i węglanowych występujących w paragenezach z węglanami Zn (fot. 7d, f, g, i). Współwystępowanie siarczków Cd z węglanami Zn, które powstały w procesach utlenienia siarczków Zn (fot. 7d), wskazuje, że w warunkach utlenienia siarczki Cd mają większą trwałość niż siarczki Zn. Kadm jest także obecny w polimineralnych ziarnach zawierających Pb, Zn, As i Mn (fot. 7a, c). Identyfikacja tego metalu w widmach EDS jest jednoznaczna; pik Cd nie pokrywa się z innymi pierwiastkami charakterystycznymi dla badanych agregatów.

Utlenianie zasobnych w kadm siarczków cynku prowadzi do geochemicznego rozdziału Cd od Zn. W pierwszych etapach wtórnych przemian powstają węglany Zn, którym towarzyszą relikty siarczków Cd o składzie podobnym do grenockitu (fot. 7d, i). Dalszy rozwój utlenienia prowadzi do krystalizacji węglanów Cd o składzie podobnym do otawitu  $\text{CdCO}_3$ . Mają one formy izolowanych ziaren (fot. 3e, 7e) lub drobnokrystalicznych skupień występujących w asocjacji z węglanami Zn (fot. 7f, g, j). Węglany Cd są trwałe nawet w zaawansowanych etapach utlenienia, którym towarzyszy uruchomienie krzemionki. Występują w paragenezach z krzemianami i węglanami Zn (fot. 7g). Minerały zawierające Cd tworzą polewy i drobnokrystaliczne skupienia na ryzopłanie, materii organicznej lub ziarnach kwarcu (fot. 7e—h).

Sposób występowania i cechy morfologiczne ziaren wskazują, że są to składniki wtórne, powstałe w okresie wegetacji lub późniejszych etapach przemian mineralnych zachodzących na korzeniach roślin. Najczęściej minerały kadmonośne rozpoznawano w ryzosferach z terenów pogalmanowych (obszar B) oraz z rejonu płuczki „Józef” (obszar E). Tworzą one drobnoziarniste, mikrokrystaliczne nagromadzenia o rozmiarach do kilkudziesięciu mikronów. Skomplikowany skład chemiczny, w szczególności zaś obecność As, Fe, Zn i Pb w niektórych kadmonośnych agregatach (fot. 7a, c), wskazuje, że mogą one pochodzić z emisji hutniczej.

### Minerały z As i Sb

Arsen i antymon występują w ziarnach i polimineralnych agregatach o skomplikowanym składzie i zróżnicowanych formach. W badanych glebach nie rozpoznano arsenonośnych faz mineralnych zbudowanych jedynie z As, Pb



**Fot. 7.** Minerale zawierające kadm:

**a** — korzeń *Cardaminopsis arenosa*, obszar B; **b** — gleba z terenów pogalmanowych, obszar B; **c** — fragment korzenia niezidentyfikowanej rośliny, obszar E (rejon płuczki „Józef”); **d** — ziarna mineralne z ryzosfery *Viola tricolor*, obszar D; **e** — fragment korzenia niezidentyfikowanej rośliny, obszar E; **f** — powierzchnia korzenia *Dactylis glomerata*, obszar B; **g–j** — gleba z terenów pogalmanowych, obszar B

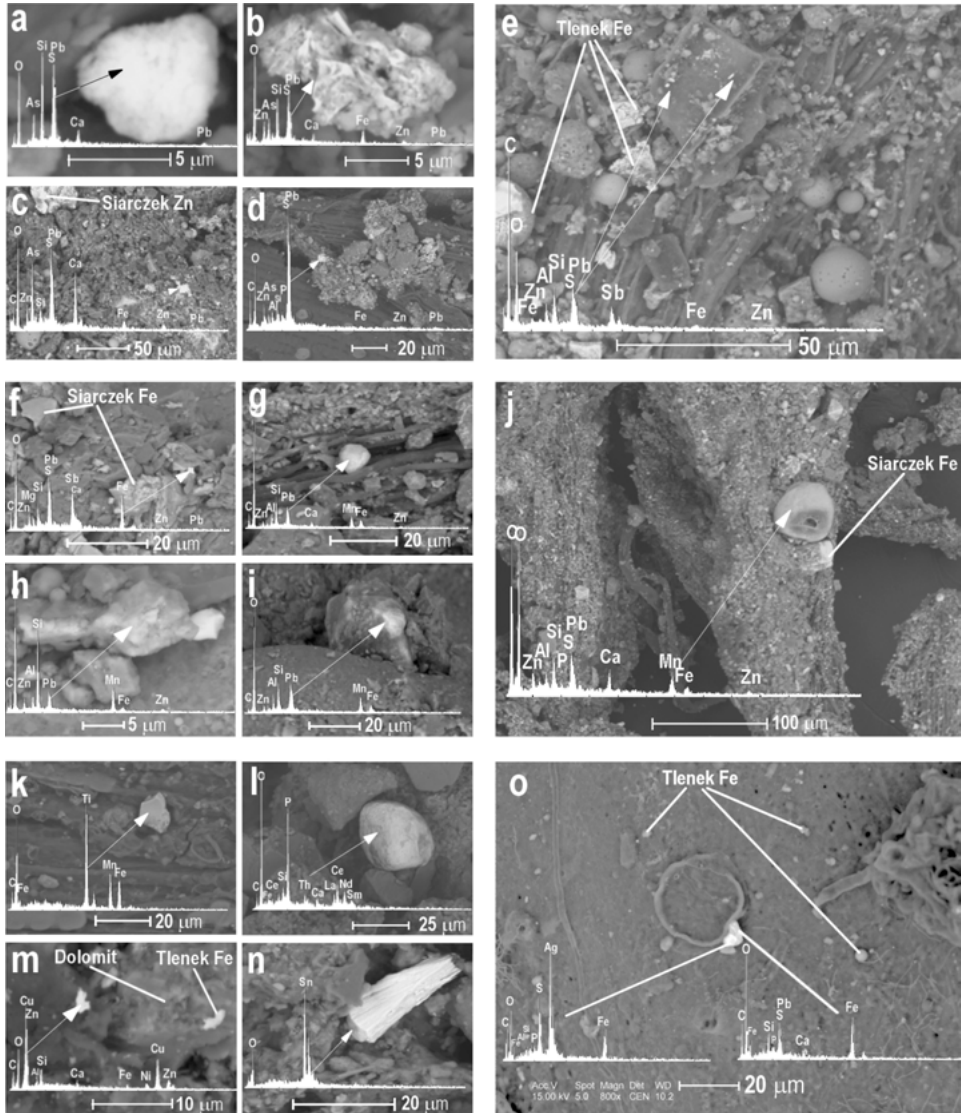
i S, które można by jednoznacznie identyfikować jako siarkosole As-Pb. W arsenonośnych agregatach identyfikowano najczęściej kilka metali: Pb, Zn, Fe, Ca i Si (fot. 8a–d), Cd (fot. 7a, c) oraz Sn. Przeważają te, w których oprócz As występują Pb, Zn, Fe, Ca i S, co potwierdza, że ich skład jest bardzo skom-

plikowany i nie odpowiada stabilnym minerałom. Mogą to być fazy powstałe w procesach hutniczych i pochodzące ze składowisk pohutniczych lub emisji huty cynku. Mają formy nieregularnych ziaren o wielkości do 15  $\mu\text{m}$  (fot. 7a, c, 8a—d). Struktura niektórych ziaren przypomina fazy amorficzne (fot. 8a). Spotykane są także ziarna o strukturze krystalicznej (fot. 8b); ich powierzchnia jest mikroporowata i spękana. Bogate w As ziarna są nieregularnie rozproszone w glinokrzemianowych agregatach okładujących korzenie (fot. 8c, d). Fazy arsenonośne są charakterystyczne przede wszystkim dla terenów dawnej, płytkiej eksploatacji (obszar B), które leżą w sąsiedztwie składowisk pohutniczych oraz od 1 km do 2 km od komina huty w Bukownie (rys. 10). Nieco rzadziej były identyfikowane w powierzchniowej warstwie gleby w rejonie dawnej płuczki „Józef” (obszar E). Nieliczne fazy zawierające Sb, Bi i Sn rozpoznano także w asocjacji z kulistymi, glinokrzemianowymi agregatami zawierającymi Zn. Spotykane były jedynie na terenach sąsiadujących z hałdami pohutniczymi i hutą cynku. Ich skomplikowany skład chemiczny oraz formy pozwalają przypuszczać, że pochodzą z emisji huty cynku. Identyfikacja minerałów antymonośnych jest bardzo trudna. W badanych ryzosferach są one mocno rozproszone; mają formę pojedynczych, submikroskopowych ziaren o rozmiarach rzadko przekraczających 1  $\mu\text{m}$ . W ich składzie chemicznym stwierdzono Pb i S oraz Zn i Fe (fot. 8e, f). W sytuacji gdy rozmiary badanych ziaren są mniejsze od wiązki analizatora EDS, część informacji o składzie chemicznym może pochodzić od minerałów otaczających badane ziarno. W widmach ziaren antymonośnych zaznaczają się piki: Al, Si, Mg i Ca, które mogą być związane z minerałami ilastymi i dolomitem.

### Minerały z Mn

Minerały zawierające Mn spotykane są bardzo często, występują w polimieralnych agregatach zbudowanych z glinokrzemianów, węglanów i siarczków Zn-Pb (fot. 3f, 8g—i). W Mn wzbogacone są niektóre organiczne składniki ryzosfer (fot. 8j). Minerały manganu są reprezentowane przez tlenki Mn, którym zawsze towarzyszą tlenki lub wodorotlenki Fe. W badanych glebach manganonośne ziarna mają rozmiary do 50  $\mu\text{m}$ ; niekiedy tkwią w zagłębieniach ryzopląny (fot. 8g) lub budują na jej powierzchni wtórne powłoki. Analiza obrazów BSE potwierdza, że tlenki Mn-Fe występują także w formie cienkich polew lub nagromadzeń na agregatach siarczków i węglanów Zn-Pb (fot. 6h). Charakterystyczne jest, że w większości manganonośnych ziaren stwierdzono obecność Zn i Pb. Metale te mogły zostać zaabsorbowane na powierzchni mikroporowatych agregatów tlenków Mn-Fe lub też submikroskopowej wielkości ziarna minerałów Zn i Pb wchodzić w skład polimieralnych agregatów zbudowanych z tlenków Mn. Bogate w mangan ziarna często były identyfikowane w ryzosfe-





**Fot. 8.** Minerale z As, Mn, Sb, REE, Cu, Sn, Ag:

a–c — ziarna na korzeniach niezidentyfikowanych gatunków roślin, obszar B (Ujków); d — korzeń *Calamagrostis epigeios*, obszar E; e — korzeń *Deschampsia caespitosa*, obszar C  
 Ziarna i organiczne składniki na korzeniach niezidentyfikowanych gatunków roślin: f, g — obszar B (Krążek); h — obszar C; i, j — obszar B; k — obszar F (Sikorka); l — obszar F (Parcze Górne); m — obszar F (Rabsztyn); n — obszar D; o — obszar F (Klucze, Pożogi)

rze i na epidermie korzeni, co zwraca uwagę, że remobilizacja Mn może zachodzić również w wyniku oddziaływania procesów biogenicznych. Wśród minerałów manganonośnych występują także takie ziarna, których widma EDS charakteryzują się obecnością wyraźnie zaznaczonych pików O, Ti, Mn i Fe

(fot. 8k); odpowiadają one tlenkom Ti-Fe-Mn, których skład jest bardzo podobny do spineli. Spinele są typowymi minerałami akcesorycznymi gromadzącymi się we frakcjach ciężkich plejstoceńskich piasków fluwioglacjalnych.

### **Minerały z Ti, Cr, Zr, Sn, REE, Cu, Bi, Ag**

W badanych ryzosferach obecne są także minerały zawierające metale niewystępujące w rudach Zn-Pb. W ich składzie chemicznym rozpoznano: Ti, Cr, Sn, Zr, V, Ce, La, Th i P. Identyfikowano kilkunastomikronowej wielkości ziarna tlenków Ti. Pospolicie występuje cyrkon  $ZrSiO_4$ ; jego identyfikacja metodami SEM jest łatwa i jednoznaczna ze względu na wyraziste i charakterystyczne widmo EDS. Rzadziej spotykane były monocyty, zawierające w swym składzie lantanowce (Ce, La, Nd, Th, Sm)[ $PO_4$ ] (fot. 8l). Cynę stwierdzono w typowych dla tego metalu tlenkach, których forma przypomina kasyteryt  $SnO_2$  (fot. 8n). Miedź rozpoznano w siarczkach, tlenkach i wzbogaconych w Zn węglanach (fot. 8m). Srebro, prawdopodobnie w związkach z siarką, zidentyfikowano w agregatach ołowionośnych (fot. 8o). Współwystępowanie Ag i Pb może wskazywać, że agregaty te powstały w wyniku wtórnych przemian srebronośnych odmian galeny.

Minerały zawierające Cu, Ni, Bi, Sn i Ag bardzo rzadko występują na ryzoplanie lub organicznych składnikach ryzosfer. Wchodzą w skład polimineralnych agregatów lub budują izolowane ziarna o wielkości do 20  $\mu m$ . Spotykane są w paragenezach z minerałami Zn i Pb, co dowodzi, że mogą pochodzić z tych samych źródeł.

## **4.2. Metalonośne, syntetyczne formy kuliste**

W badanych glebach oraz na korzeniach roślin bardzo często identyfikowano formy o kształtach kulistych. Mają one znaczący udział w składzie mineralnym ryzosfery (fot. 3c—e). Ich budowa i skład chemiczny są skomplikowane. Reprezentowane są przez glinokrzemianowe oraz polimineralne metalonośne agregaty (fot. 9a—i, 10a—i). Najczęściej budują je glinokrzemiany lub tlenki Fe-Mn, rzadziej minerały Zn-Pb-Fe (tabela 10). Analiza widm EDS wielu glinokrzemianowych sferul wskazuje, że są one zbudowane z krzemianowego szkliwa bogatego w Al. Formy te w przeważającej części (69%) są wykształcone w postaci pustych w środku glinokrzemianowych sferul. W badanych ryzosferach przyjmują postać izolowanych, rozproszonych ziaren (fot. 3d, e, 9a), niekiedy tworzą groniaste skupienia (fot. 9b) lub gromadzą się w polimineralnych

agregatach (fot. 9c). Ich średnice najczęściej mieszczą się w przedziale od 1  $\mu\text{m}$  do 50  $\mu\text{m}$ . Bardzo rzadko spotykano sferule o większych średnicach, dochodzących do 200  $\mu\text{m}$ . Ich powierzchnia najczęściej jest gładka.

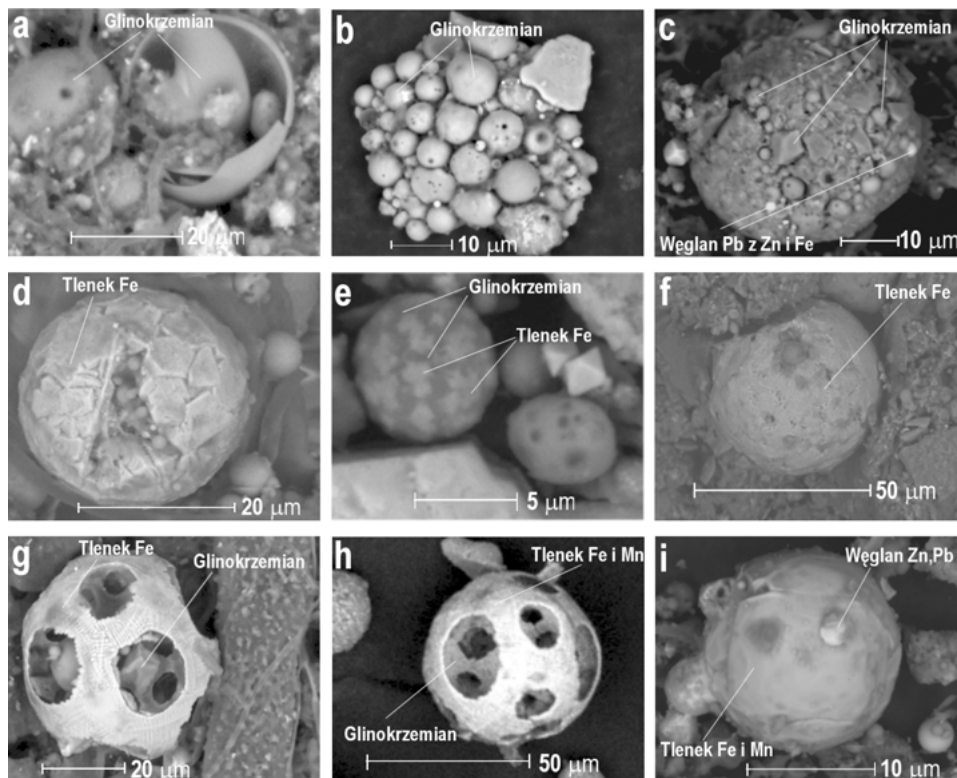
**Tabela 10.** Skład mineralny form kulistych występujących w powierzchniowej warstwie gleby w rejonie olkuskim

Składniki mineralne	Sferule	Agregaty kuliste
Glinokrzemiany, krzemionka	65,5	8,0
Tlenki Fe + glinokrzemiany*	3,0	2,0
Tlenki Fe i Mn + glinokrzemiany	0,5	0,5
Tlenki Fe i Mn		8,0
Węglany Pb + glinokrzemiany		3,0
Siarczki Zn + węglany Zn + glinokrzemiany		2,5
Siarczki Pb + węglany Zn		2,0
Węglany Zn i Pb		2,0
Tlenki Fe + węglany Zn + krzemionka*		0,5
Węglany Pb + krzemionka		0,5
Węglany Zn		0,5
Węglany Zn-Pb + tlenki Fe-Ti + glinokrzemiany		0,5
Siarkosole Pb-As z Cd + glinokrzemiany		0,5
Dolomit + tlenki Fe + węglany Zn-Pb		0,5
S u m a	69,0	31,0

\* Kolejność od zewnętrznych stref do środka sferul i form kulistych.

Skład mineralny określono na podstawie mikroanaliz EDS. Udział procentowy oceniono, biorąc pod uwagę zliczenia sferul i kulistych agregatów w 60 preparatach ( $n = 1330 = 100\%$ ).

Charakterystyczną cechą, szczególnie glinokrzemianowych sferul, jest obecność na ich powierzchni jednego lub kilku otworów (fot. 9a—c). Ścianki glinokrzemianowych sferul mają grubość od 0,5  $\mu\text{m}$  do 1  $\mu\text{m}$  (fot. 9a). Identyfikowano także agregaty zbudowane ze sferul o różnym składzie mineralnym. Najczęściej na glinokrzemianach występowały drobnokrystaliczne tlenki Fe oraz Fe-Mn. Tlenki te budują cienkie, mikroporowate powłoki, które w procesach wietrzenia są rozpuszczane, a ich powierzchnia ulega perforacji (fot. 9g, h). Niektóre zewnętrzne warstewki mają skomplikowany, polimineralny skład; budują je glinokrzemiany, tlenki Fe i Fe-Mn (fot. 9i). Na powierzchni sferul występują także ziarna zbudowane z zupełnie innych minerałów, np. węglanów Zn-Pb (fot. 9i). Ich formy wskazują, że powstały w etapie wtórnym i są produktami przemian pirolitycznych lub powstały w środowisku glebowym w etapie utlenienia siarczków Zn i Pb. Kuliste formy są zbudowane z krystalicznych tlenków Fe. W ich zagłębieniach tkwią glinokrzemianowe sferule o rozmiarach ok.

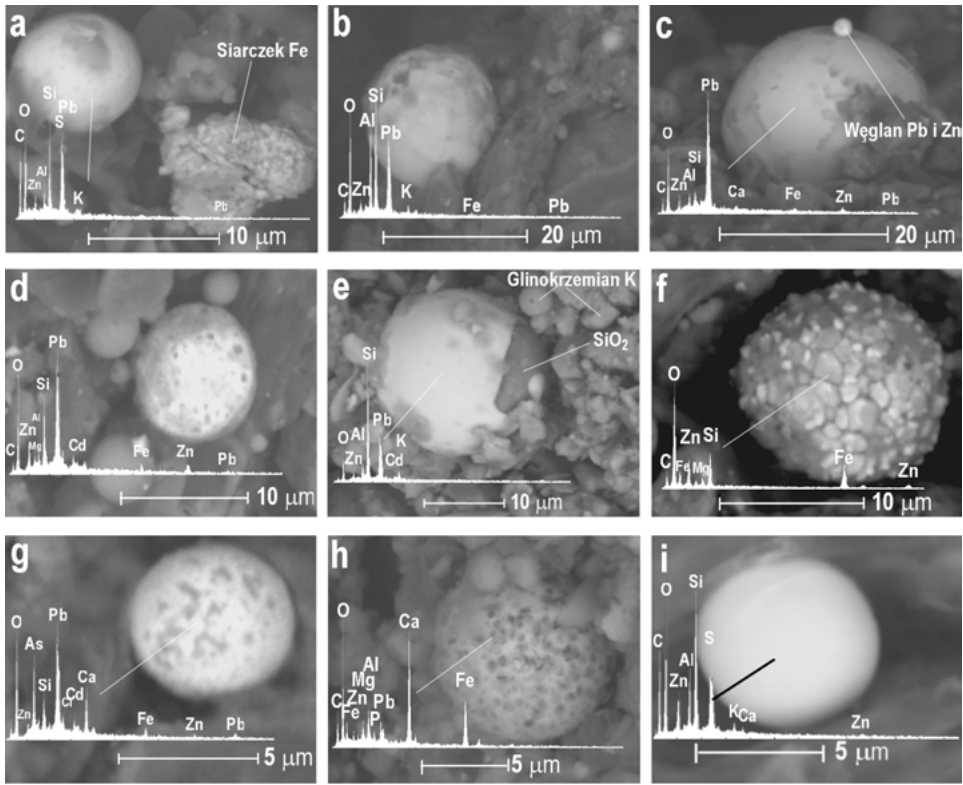


**Fot. 9.** Sferule oraz kuliste formy glinokrzemianów i tlenków Fe zidentyfikowane w powierzchniowej warstwie gleby

1 μm (fot. 9d). Niekiedy kuliste agregaty są złożone z glinokrzemianów, w których rozproszone są krystaliczne tlenki Fe (fot. 9e). Kuliste formy mają także monomineralny skład; najczęściej są reprezentowane przez drobnokrystaliczne tlenki Fe o strukturach szkieletowych (fot. 9f). Sferule i inne kuliste formy zidentyfikowane w badanych glebach i na korzeniach roślin są zbudowane z:

- glinokrzemianowych sferul (fot. 9a—c);
- krystalicznych tlenków Fe i glinokrzemianów (fot. 9e);
- krystalicznych, szkieletowych tlenków Fe (fot. 9d, f);
- tlenkowych (Fe, Fe-Mn) oraz glinokrzemianowych sferul (fot. 9g, h);
- powłok tlenków Fe i Mn na glinokrzemianach (fot. 9i).

Około 12,5% kulistych form występujących w powierzchniowej warstwie gleby zanieczyszczonej przez górnictwo i hutnictwo Zn-Pb zawiera w swym składzie metale ciężkie: Zn, Pb, Fe, Cd, oraz S i As. Pierwiastki te są związane w węglanach, tlenkach, siarczkach Zn-Pb-Fe oraz fazach metalicznych. Ich skład mineralny jest skomplikowany; fazy metalonośne występują w asocjacji



**Fot. 10.** Kuliste formy minerałów metalonośnych zidentyfikowane w powierzchniowej warstwie gleby

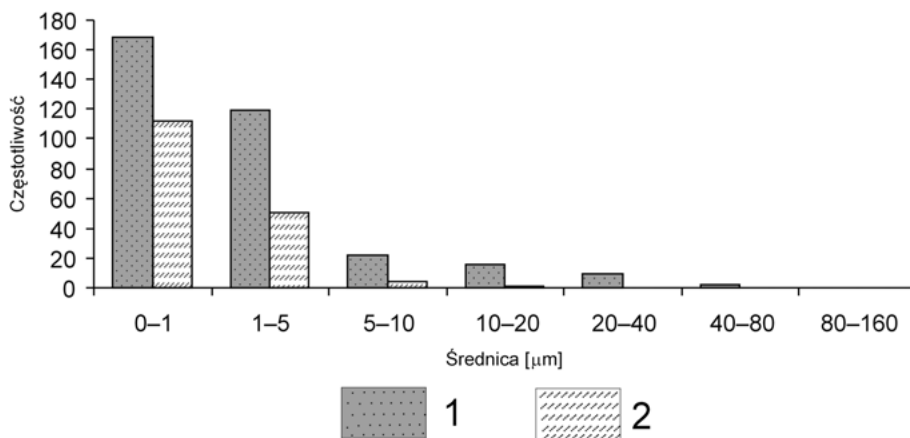
z krzemionką i glinokrzemianami (fot. 10a—d), dolomitom (fot. 10h) i krzemionką (fot. 10a, e, i). Najczęściej są to formy zbudowane z:

- siarczków i węglanów Zn i Pb tworzących powłoki na glinokrzemianach (fot. 10a, b);
- krystalicznych węglanów Pb i Zn (fot. 10c);
- mikroporowatych agregatów tlenków Pb, Zn, Fe, Cd i glinokrzemianów (fot. 10d);
- metalicznych faz Pb, Zn z Cd tworzących powłoki na krzemianowych sferulkach (fot. 10e);
- krystalicznych tlenków Fe i węglanów Zn występujących na krzemianach (fot. 10f);
- siarkosoli Pb-As, siarczków Zn lub Cd pokrywających glinokrzemianowe sferule (fot. 10g);
- węglanów Zn i Pb i tlenków Fe impregnujących dolomit (fot. 10h);
- siarczków, węglanów Zn oraz glinokrzemianów (fot. 10i).

Obecność cynku stwierdzono prawie we wszystkich metalonośnych agregatach kulistych występujących w badanej glebie. Piki Zn zaznaczają się wyraźnie w widmach EDS (fot. 10a—i). Metal ten jest związany w węglanach, siarczanych, tlenkach lub glinokrzemianach. Metalonośne minerały tworzą polimieralne, drobnokrystaliczne i mikroporowate agregaty (fot. 10d, f, h). Rzadziej spotykane są formy o składzie monomineralnym (fot. 10c).

W wielu kulistych agregatach jedynie zewnętrzne powłoki są zbudowane z minerałów Zn-Pb-Fe, natomiast ich jądra mają krzemionkowy lub glinokrzemianowy skład (fot. 10e, i). Krzemionkę o składzie podobnym do szkliwa pokrywają cienkie ( $< 1 \mu\text{m}$ ) powłoki węglanów Pb (fot. 10e). W badanych agregatach często spotyka się Cd, znacznie rzadziej identyfikowano As (fot. 10d, e, g).

Ponad 85% kulistych agregatów zawierających metale ciężkie liczy od  $1 \mu\text{m}$  do  $10 \mu\text{m}$ . Większe formy, o rozmiarach  $> 20 \mu\text{m}$ , spotyka się w glebie występującej blisko huty (rys. 17). Średnice kulistych, metalonośnych agregatów są znacznie mniejsze w porównaniu z formami zbudowanymi z glinokrzemianów.



**Rys. 17.** Dystrybucja kulistych, metalonośnych agregatów w drobno- i średnioziarnistych frakcjach:

1 — obszar  $< 2,5 \text{ km}$  od huty Zn, 2 — obszar  $> 2,5 \text{ km}$  od huty Zn ( $n = 505, 120$  obrazów BSE)

Na terenach objętych zabiegami rekultywacyjnymi, gdzie została nawieziona warstwa gleby (np. rejon dawnej odkrywki Krążek), nie stwierdzono obecności sferul i metalonośnych agregatów kulistych. Okres od 3 lat do 4 lat, jaki upłynął od rewitalizacji terenu odkrywki, jest zbyt krótki, aby doszło do nagromadzenia pyłów pochodzących z emisji hutniczej. Brak tego typu agregatów może być także związany ze znacznym zmniejszeniem ilości emitowanych pyłów przez hutę w Bukownie. Poziom emisji hutniczej, w tym kulistych form, uległ znacznemu ograniczeniu dzięki zastosowaniu nowoczesnych systemów odpylania.

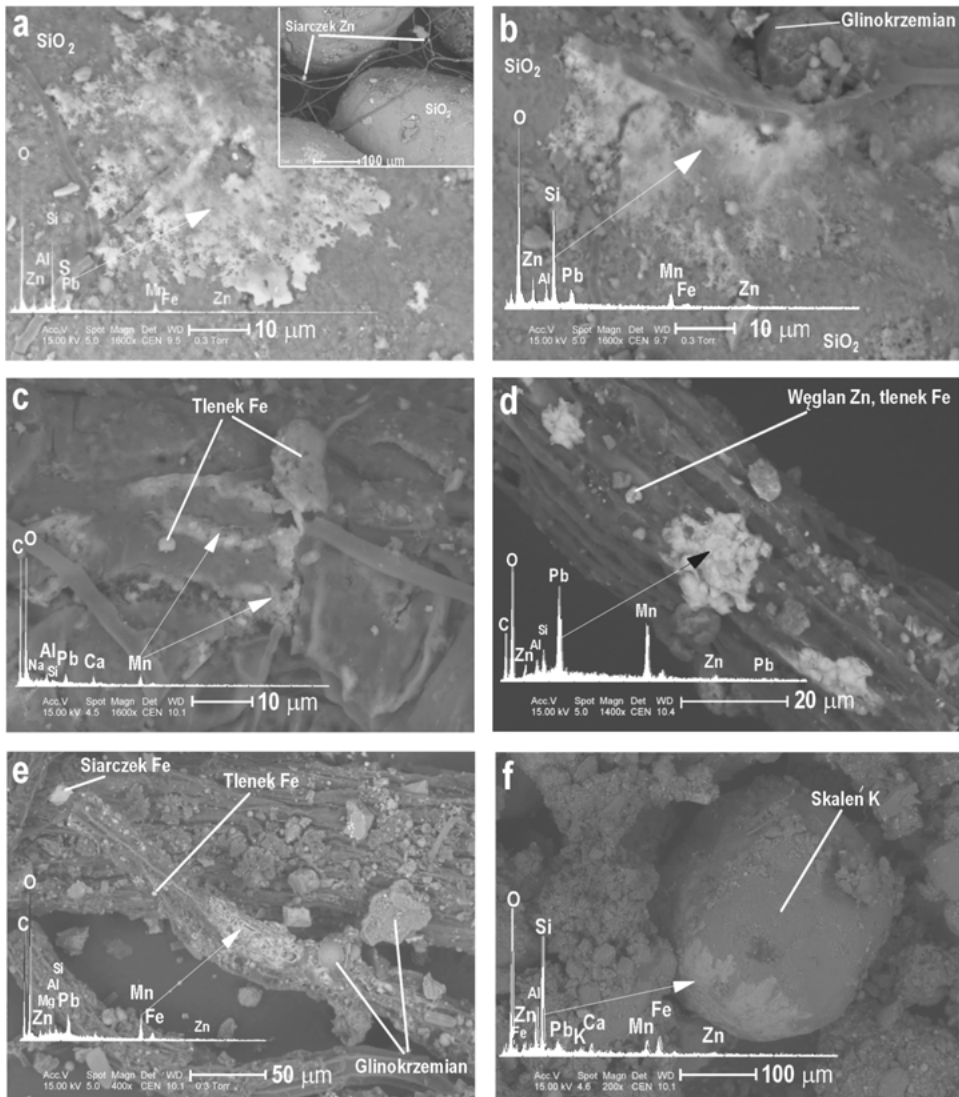
### 4.3. Wtórne składniki mineralne

W ryzosferach tworzą się wtórne fazy, których identyfikacja jest ważna dla poznania kierunków przemian składu mineralnego. Najbardziej interesujące są minerały i polimineralne agregaty zawierające w swym składzie metale. Duży wpływ na chemizm gleb mają także wtórnie powstałe siarczany, węglany i krzemiany. Szczególnie interesujące są te formy, które wytworzyły się bezpośrednio na korzeniach roślin w okresie ich wegetacji. Minerały występujące na ryzodermie oraz organicznych i mineralnych składnikach ryzosfer mogły powstać w wyniku biochemicznego oddziaływania korzeni. Dlatego rozpoznanie ich form i składu chemicznego jest ważnym źródłem informacji na temat wpływu korzeni na krystalizację minerałów i chemizm roztworów glebowych. Jednoznaczne rozpoznanie minerałów o wtórnej genezie jest bardzo trudne. Zastosowano kryteria oparte na morfologii, sposobie występowania i składzie chemicznym poszczególnych składników. Za wtórnie powstałe fazy mineralne uważano te, których sposób i forma występowania jednoznacznie wskazywały, że wykształciły się na ryzopłanie lub innych składnikach badanych gleb. Na ogół wtórne agregaty przybierały postać: polew, nacieków, naskorupień lub drobno-kryształicznych skupień.

#### 4.3.1. Polimineralne, metalonośne polewy, naskorupienia i nacieki

Formy typu polew, naskorupień i nacieków zbudowanych z minerałów metalonośnych najczęściej identyfikowano na korzeniach i w ryzosferach objętych mikoryzą. Występują w asocjacji ze strzępkami ektomikoryzowych grzybów (fot. 11a—c). Spotykane są na epidermie korzeni (fot. 11d, e) oraz ryzosferze zasiedlonej przez ryzoidy mszaków i plechy glonów (fot. 3c). Tworzą cienkie (od 0,1  $\mu\text{m}$  do 20  $\mu\text{m}$ ), nieregularne powłoki lub izolowane nagromadzenia o powierzchni do kilkudziesięciu mikrometrów. Grubość powłok określono na podstawie analizy obrazów BSE. Występują na strzępkach grzybów (fot. 11a). Niekiedy strzępki są „przyklejone” do metalonośnych polew (fot. 11b) lub ich ułożenie wyraźnie nawiązuje do występowania metalonośnych faz (fot. 11c). Polewy identyfikowano także na ziarnach skaleni (fot. 11f).

Wtórne polewy i naskorupienia mają cechy amorficznych lub skrytokrystalicznych agregatów, w których zawsze obecne są co najmniej cztery metale ciężkie: Zn, Pb, Fe i Mn. Na podstawie analiz EDS można przypuszczać, że budują je tlenki Mn-Fe, węglany Zn-Pb oraz glinokrzemiany (fot. 11a—f).



**Fot. 11.** Metalonośne polewy, naskorupienia i nacieki:

**a, b** — ziarna mineralne w asocjacji ze strzępkami grzybów, obszar C; **c** — strzępki grzybów na korzeniu niezidentyfikowanej rośliny, obszar B; **d** — korzeń *Diantus cartusianorum*, obszar B; **e** — korzeń *Cardaminopsis arenosa*, obszar D; **f** — ziarna mineralne w ryzosferze niezidentyfikowanej rośliny, obszar E

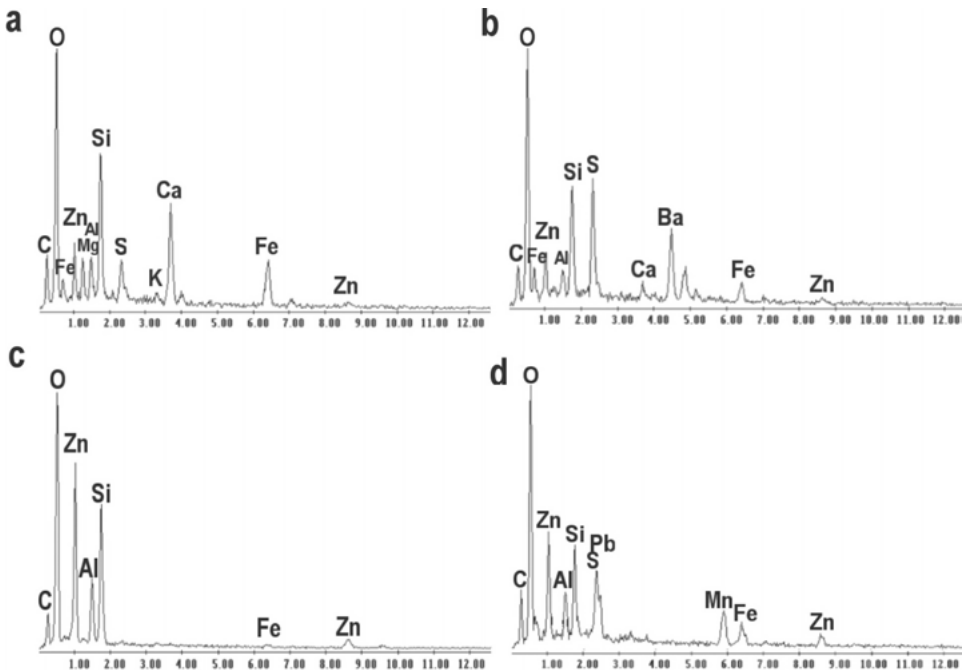
Metale, np.: Zn, Pb czy Mn, mogą być także związane w trudnych do identyfikacji fazach organometalicznych (fot. 11c, e). Na obecność węgla organicznego wskazują bardzo wyraźne piki dla pierwiastka C w widmach EDS, które są dwukrotnie wyższe (fot. 11c) niż w węglanach (fot. 11d). Wysoka zawartość węgla w niektórych polewach i naskorupieniach może wynikać także z faktu, że



są one zagregatyzowane z materiałem organicznym, takim jak: korzenie roślin, strzępki grzybów, alg lub ryzoidów mszaków.

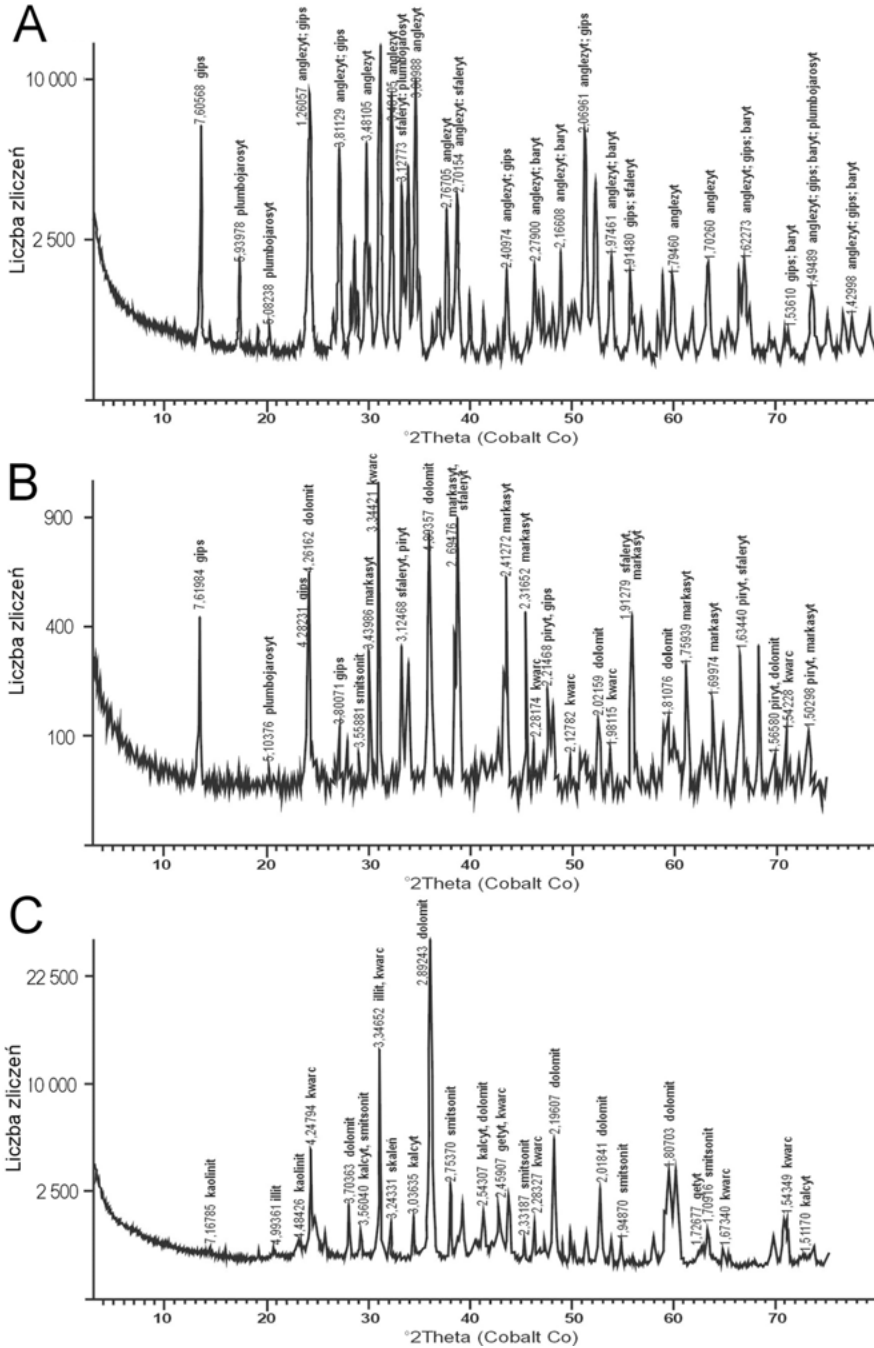
#### 4.3.2. Siarczany wapnia, żelaza i ołowiu

W powierzchniowej warstwie badanych gleb bardzo często identyfikowano siarczany wapnia, żelaza i cynku (fot. 12a—e, g, tabela 8). Wśród siarczanów najczęściej spotykano gips w postaci tabliczkowych, słupkowych, igiełkowych lub rozetowych kryształów o wielkości do 150  $\mu\text{m}$ . Siarczany Ca rozpoznano we wszystkich próbach pobranych w rejonie składowiska odpadów poflotacyjnych (obszar A) oraz w odległości do kilkuset metrów od nich. Charakterystyczne jest, że korzenie roślin zasiedlających skarpy składowisk poflotacyjnych lub rosnących w ich sąsiedztwie są okładowane przez zwarte otuliny zbudowane z siarczanów wapnia (fot. 12a, d, e) (gipsu, rzadziej bassanitu, który zidentyfikowano metodami XRD). Grubość siarczanowych powłok dochodzi do kilku-



**Rys. 18.** Widma EDS metalonośnych agregatów w powierzchniowej warstwie gleby objętej wpływem kwaśnego drenażu (rejon płuczki „Józef”):

**a** — węglan Zn, siarczan Ca, tlenek Fe, węglan Ca-Mg; **b** — siarczan Ba z węglanem Zn i tlenkiem Fe; **c** — węglan Zn, glinokrzemiany; **d** — węglan Zn, tlenek Fe i Mn, siarczan Pb, glinokrzemiany



Rys. 19. Rentgenogramy powierzchniowej warstwy gleby:

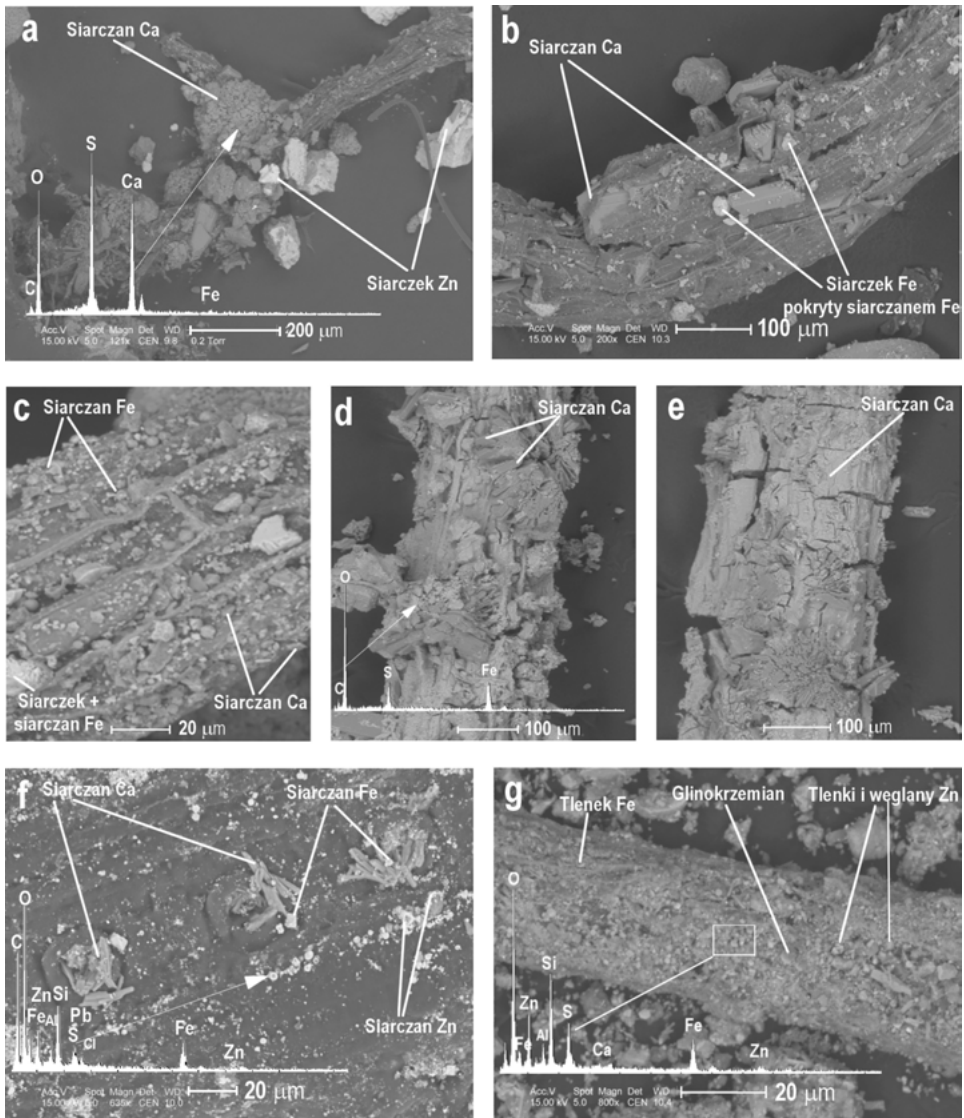
A — rejon płuczki „Józef”, obszar E; B — rejon składowiska odpadów, obszar A; C — tereny pogalmanowe, obszar B

dziesięciu mikronów; tworzą one szczelne otuliny widoczne na korzeniach roślin o średnicy ok. 100  $\mu\text{m}$  (fot. 12d, e). Siarczany Ca spotykane są także w glebach wykształconych na bogatych w węglany terenach pogalmanowych oraz w obszarach historycznej przeróbki rud; w widmach EDS zaznaczają się charakterystycznymi pikami dla Ca oraz S (rys. 18a). Obecność siarczanów: gipsu, anglezytu i plumbojarosytu, potwierdzają także badania rentgenowskie (rys. 19A), wykonane dla tych samych próbek, z których przygotowano preparaty do badań mikroskopowych. Krystaliczne skupienia gipsu spotykane są na szpilkach drzew iglastych oraz innych organicznych składnikach powierzchniowego poziomu gleb leśnych (fot. 12f).

W paragenezach z gipsami występują siarczany Fe, rozpoznane na podstawie analizy widm EDS, w których zidentyfikowano siarkę i żelazo oraz bardzo wysokie piki dla tlenu (fot. 12f, g). Tworzą krystaliczne ziarna o rozmiarach do kilku mikrometrów. Większe skupienia siarczanów są spotykane na powierzchni siarczków Fe; mają one formy drobnoziarnistych powłok. Analizy rentgenowskie gleb potwierdziły występowanie siarczanów Fe. W glebach wykształconych na terenach historycznych składowisk licznie reprezentowane są siarczany Pb — anglezyt oraz plumbojarosyt (rys. 19A); ich jednoznaczna identyfikacja możliwa jest jedynie za pomocą fazowej analizy rentgenowskiej (XRD). W obrazach mikroskopowych identyfikacja siarczanów Pb jest bardzo trudna.

Procesy wtórnej krystalizacji szczególnie wyraźnie zaznaczają się na korzeniach roślin zasiedlających aluwia cieków płynących w sąsiedztwie składowisk odpadów. Ich powierzchnia jest pokryta polimineralnymi powłokami, zbudowanymi z drobnoziarnistych siarczanów Zn i Fe, tlenków Fe, węglanów Zn oraz glinokrzemianów (fot. 12g). Obserwacje mikroskopowe wskazują, że siarczany najintensywniej krystalizują w miejscach odgałęzień korzeni włosowatych (fot. 12a), zaobserwowano także ich obecność w najmłodszych częściach korzeni odpowiadających strefie stożka wzrostu (fot. 13a).

Skład mineralny badanych otulin jest skomplikowany. Najczęściej zidentyfikowano polimineralne agregaty, w których wyraźnie dominują siarczany Ca, rzadziej zaś węglany Zn oraz tlenki Fe (rys. 18a). W niektórych preparatach można oznaczyć baryt, w przypadku którego widma EDS wykazują charakterystyczną sekwencję pików dla Ba oraz S (rys. 18b). Spotykane są także ziarna zbudowane z węglanów Zn oraz glinokrzemianów (rys. 18c). W badanych agregatach często zidentyfikowano zespoły pierwiastków reprezentowanych przez: Ca, Mg, Zn, Pb, Fe, Mn, Al oraz S i Si (rys. 18a, d). Badania rentgenowskie wykonane na próbkach pobranych z tych samych miejsc, z których pochodziły badane ryzosfery, potwierdziły duże zróżnicowanie składu mineralnego, wykazały obecność minerałów ilastych i dolomitu (rys. 19C) oraz wielu siarczanów, np.: gipsu i bassanitu, anglezytu, plumbojarosytu czy barytu. Z minerałów węglanowych Zn i Pb zidentyfikowano: smitsonit (rys. 19C), minrecordyt i cerusyt;



**Fot. 12.** Siarczany na korzeniach roślin i organicznych składnikach gleb objętych kwaśnym drenażem:

**a** — korzeń *Deschampsia caespitosa*, skarpa składowiska, obszar A; **b** — korzeń *Dactylis glomerata*, obszar B; **c–e** — korzeń *Dactylis glomerata*, obszar B; **f** — szpilka *Pinus silvestris*, obszar E; **g** — korzeń *Cardaminopsis arenosa*, obszar E (aluwium wód popłuczkowych, rejon szybu „Mieszko”)

wśród tlenków Fe najczęściej stwierdzano getyt (rys. 19C) oraz trudne do rozpoznania tlenki Fe i Mn.

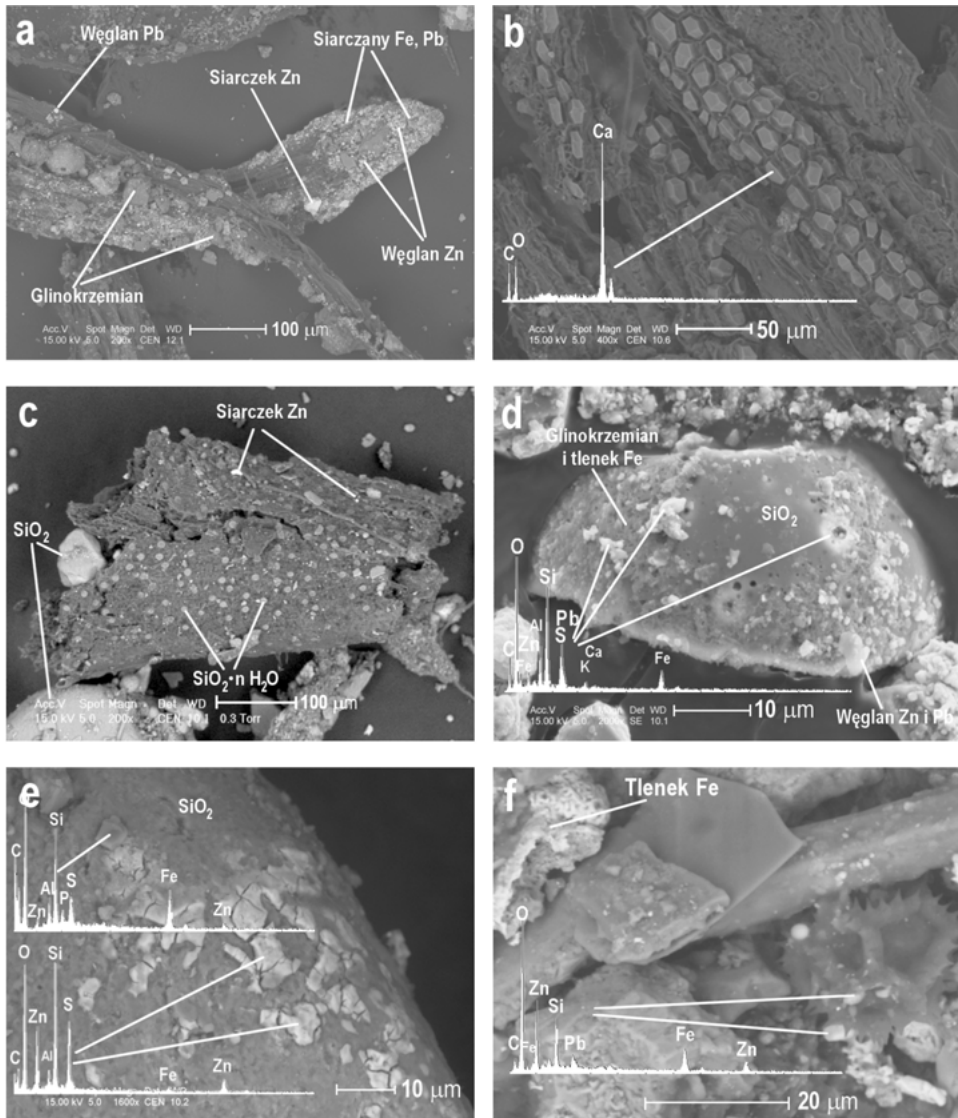
### 4.3.3. Węglany wapnia, krzemionka

Wśród składników mineralnych badanych gleb najwięcej jest glinokrzemianów, kwarcu oraz węglanów wapnia, dlatego wtórne fazy mineralne powstałe w ośrodku glebowym najczęściej są zbudowane z węglanu wapnia lub krzemionki. Jednoznaczne rozpoznanie wtórnej genezy niektórych węglanów lub krzemianów jest bardzo trudne. Głównym kryterium umożliwiającym taką identyfikację jest morfologia kryształów lub sposób występowania wśród innych składników mineralnych.

Na ogół bardzo trudno jednoznacznie ocenić, czy ziarna powstały na drodze wtórnej w okresie wegetacji rośliny. Badania submikroskopowe epidermy korzeni lub strefy bezpośredniego oddziaływania korzeni (ryzosfery) pozwalają na identyfikację wtórnych minerałów węglanowych i krzemianowych. Występowanie tego rodzaju składników wskazuje, że roztwory glebowe zawierały w swym składzie rozpuszczone węglany lub krzemionkę. Węglany Ca w postaci krystalicznych ziaren są rozmieszczone na ryzoplacie w sposób regularny (fot. 13b). Formy i sposób ich występowania jednoznacznie wskazują, że powstały we wtórnym etapie krystalizacji.

W badanych glebach uruchamiana jest także krzemionka. Na obumarłych fragmentach korzeni identyfikowano kilkumikronowej wielkości ziarna uwodnionej krzemionki (fot. 13c). Widma EDS uwodnionej  $\text{SiO}_2$  charakteryzują się znacznie słabiej zaznaczonymi pikami pierwiastka O niż w ziarnach kwarcu. Krzemionka tworzy drobne, owalne ziarna nieregularnie rozmieszczone na powierzchni korzenia. Impregnacja krzemionką niektórych organicznych składników gleb powoduje, że uzyskują one znaczną twardość i są odporne na dalsze przemiany zachodzące w glebach.

W obrazach BSE na ziarnach kwarcu często widoczne są ślady erozji (fot. 13d, e). Na ich powierzchni można zaobserwować mikrokawerny, zagłębienia i spękania, powstałe w wyniku rozpuszczania. Zaktywizowana, nieregularna powierzchnia ziaren kwarcu jest często miejscem krystalizacji wtórnych metalo- nośnych faz siarczanowych, węglanów oraz tlenków Zn-Pb-Fe (fot. 13d, e). W warunkach uruchomienia krzemionki w obecności jonów  $\text{Zn}^{2+}$  mogą powstawać minerały o składzie podobnym do hemimorfitu (fot. 13f). Ich agregaty mają niewielkie rozmiary (do 5  $\mu\text{m}$ ) i są spotykane w paragenezach z utlenionymi minerałami Zn-Pb (fot. 7g). Agregaty uwodnionej krzemionki oraz krzemiany cynku identyfikowano w powierzchniowej warstwie gleb piaszczystych na terenach dawnej eksploatacji rud Zn-Pb.

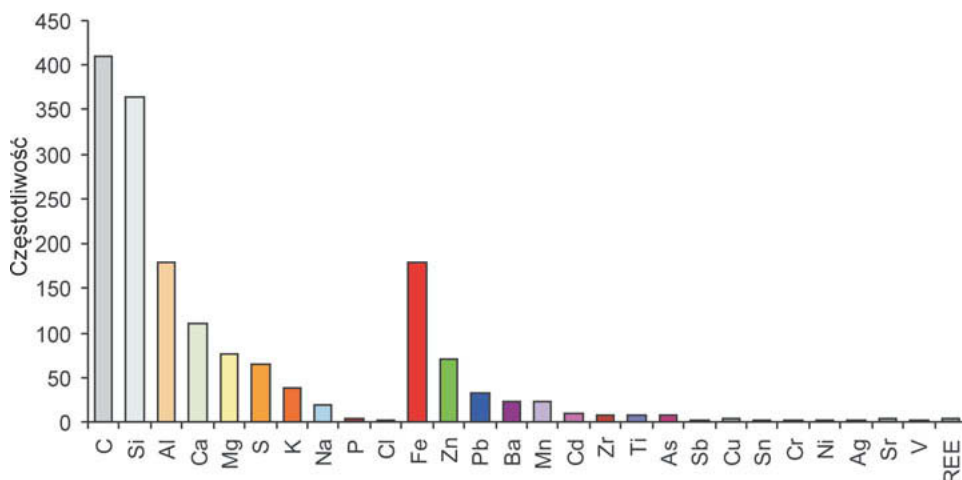


**Fot. 13.** Wtórna mineralizacja  $\text{CaCO}_3$  i  $\text{SiO}_2$  w powierzchniowej warstwie gleby:

**a** — stożek wzrostu korzenia, obszar E (rejon płuczki „Józef”); **b** — korzeń niezidentyfikowanej rośliny, obszar E (Klucze); **c** — korzeń *Viola tricolor*, obszar D; **d** — ziarno kwarcu (płuczka „Józef”); **e** — ziarno kwarcu w ryzosferze *Dianthus cartusianorum*, obszar B; **f** — składniki mineralne i organiczne z ryzosfery *Deschampsia caespitosa*, obszar B

## 5. Koncentracje metali ciężkich w powierzchniowej warstwie gleb

Całkowite zawartości metali oznaczono w przypowierzchniowych, najsilniej zanieczyszczonych strefach gleb, w których występowały systemy korzeniowe roślin. Zespół pierwiastków budujących minerały badanych gleb jest bardzo zróżnicowany. Dominują pierwiastki (C, Si, Al, Ca, Mg, K, Na) wchodzące w skład węglanów, krzemionki, skaleni i minerałów ilastych. Badane gleby wyróżniają się bardzo wysoką częstotliwością występowania pierwiastków zaliczanych do metali ciężkich (Fe, Zn, Pb, Mn, Cd), charakteryzujących się dużą gę-



**Rys. 20.** Częstotliwość występowania pierwiastków w powierzchniowej warstwie gleby, określona na podstawie ich identyfikacji w mikroanalizach EDS ziaren mineralnych ( $n = 800$ ) pochodzących z obszarów badań A—F (rys. 10)

stością właściwą ( $> 4,5 \text{ g cm}^{-3}$ ) i masą atomową (rys. 20). Występujące w glebie metale ciężkie oraz bar, siarka i arsen w przeważającej części są związane w minerałach kruszcowych pochodzących ze złóż Zn-Pb. Obecność Zr, Ti, Cr oraz pierwiastków ziem rzadkich jest związana z pierwotnymi składnikami mineralnymi piasków fluwioglacjalnych.

Najwyższe koncentracje Zn, Pb i Cd oznaczono w miejscach historycznej eksploatacji i przeróbki rud oraz w sąsiedztwie zakładu przeróbki rud (obszary B, E, G) (rys. 10). Na terenach dawnej działalności górniczej w Bukownie, Sławkowie i Strzemieszycach występują gleby, w których zawartości metali przekraczają:  $25\,000 \text{ mg kg}^{-1}$  dla Zn,  $5\,000 \text{ mg kg}^{-1}$  dla Pb oraz  $129 \text{ mg kg}^{-1}$  dla Cd. Wyższe niż w innych obszarach są także zawartości Fe i Mn. Na terenach pogalmanowych w Bukownie oznaczono również bardzo wysokie zawartości talu ( $39 \text{ mg kg}^{-1}$ ). W pozostałych obszarach (C—F) średni poziom koncentracji tego metalu w glebach nie przekracza kilku, rzadko kilkunastu  $\text{mg kg}^{-1}$  (tabela 11).

**Tabela 11.** Średnie zawartości metali ciężkich w powierzchniowej warstwie gleby w rejonie olkuskim [ $\text{mg kg}^{-1}$ ] (STD)

Obszar badań [n]	Zn	Pb	Fe	Mn	Cd	Tl
A (7)	16 233 (6 786)	9 444 (6 212)	112 493 (31 598)	779 (132)	65,71 (20)	45,01 (30)
B (25)	25 597 (22 333)	5 523 (5 604)	69 440 (61 504)	1 522 (1 132)	129,05 (127)	39,02 (26)
C (14)	6 012 (5 330)	2 378 (1 876)	38 924 (43 903)	414 (368)	45,38 (37)	13,64 (11)
D (14)	7 453 (5 412)	2 801 (2 100)	33 455 (34 189)	563 (444)	59,99 (55)	5,58 (10)
E (45)	6 257 (3 160)	3 160 (3 319)	27 486 (21 525)	391 (290)	47,18 (29)	10,32 (12)
F (57)	1 131 (1 140)	496 (473)	15 089 (15 038)	332 (231)	11,00 (11)	8,00 (12)
G (15)	24 014 (18 448)	4 106 (7 406)	42 765 (13 731)	2 128 (1 085)	125,72 (124)	9,90 (12)

n — liczba analiz; STD — odchylenie standardowe.

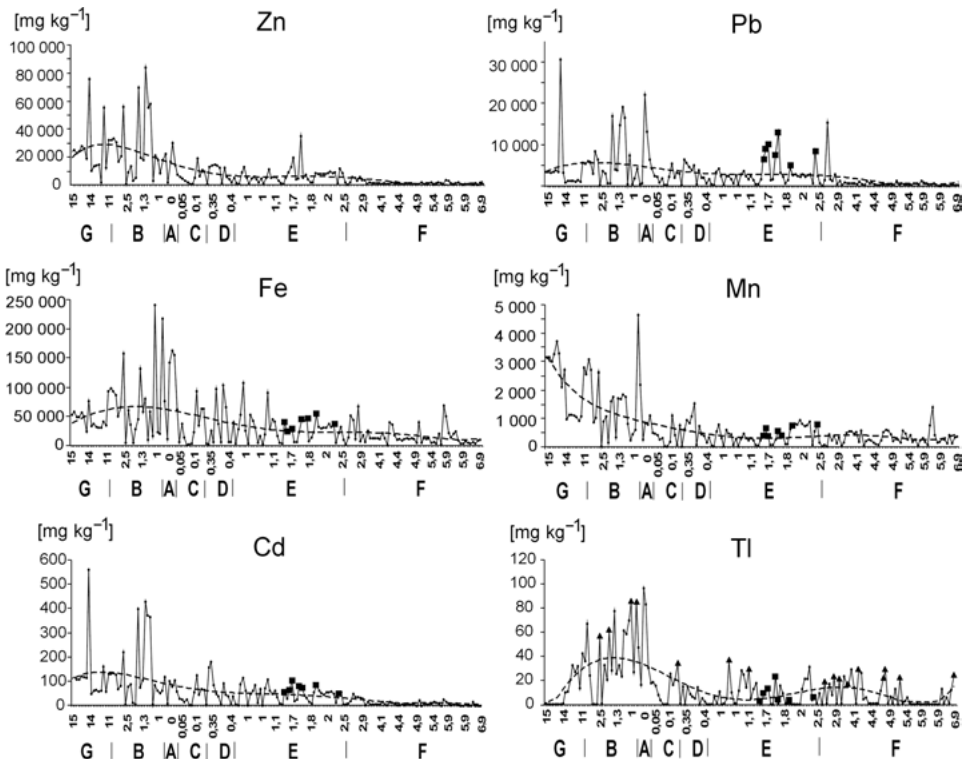
## 5.1. Wpływ źródeł emisji na poziom koncentracji metali

Wyraźny wzrost zawartości metali ciężkich zaznacza się w powierzchniowej warstwie gleb występujących w rejonach składowisk odpadów poflotacyjnych. Najsilniej zanieczyszczone są gleby będące w bezpośrednim sąsiedztwie składowisk (obszary C, D) oraz na terenach w odległości do 2,5 km na NE od źródeł zanieczyszczeń (obszar E). Koncentracje Zn często przekraczają  $10\,000 \text{ mg kg}^{-1}$ , koncentracje Pb  $5\,000 \text{ mg kg}^{-1}$ , a Cd —  $80 \text{ mg kg}^{-1}$ .



Dystrybucja metali ciężkich w badanych glebach wskazuje na dominującą rolę nadpoziomowych składowisk w zanieczyszczeniu gleb. W rejonie olkuskim przeważają wiatry południowo-zachodnie i zachodnie, dlatego największe ładunki zanieczyszczeń są deponowane na terenach występujących na NE i E od głównych źródeł zanieczyszczeń (rys. 10). Wyraźne obniżenie koncentracji metali zaznacza się w obszarze F, oddalonym od 2,5 km do 7 km od składowisk (rys. 21). Na tym terenie zawartości Zn rzadko przekraczają  $1\,500\text{ mg kg}^{-1}$ , a Pb —  $500\text{ mg kg}^{-1}$ . Wyjątek stanowią obniżenia terenu usytuowane od dowietrznej strony progów morfologicznych, gdzie nagromadzenia metali w powierzchniowej warstwie gleby są wysokie, np. Zn ( $3\,300\text{ mg kg}^{-1}$ ) i Cd ( $31\text{ mg kg}^{-1}$ ) (tabela 12).

Zanieczyszczenie gleb metalami zależy nie tylko od odległości od składowisk, znaczący jest także wpływ morfologii terenu, stopnia zalesienia i zawartości materii organicznej. Powierzchniowe warstwy gleb występujących w obniżeniach lub lejach zapadliskowych powstałych na terenach pogalmano-



**Rys. 21.** Koncentracje metali ciężkich w powierzchniowej warstwie gleby z obszarów badań A—G; rozkład w funkcji odległości [km] od składowisk poflotacyjnych (obszar A): kwadraty — próbki pobrane kilkaset metrów na wschód od Zakładu Przeróbki Mechanicznej Rud Zn-Pb; trójkąty — próbki bogate w żywe i obumarłe fragmenty korzeni roślin

**Tabela 12.** Koncentracje metali ciężkich, pH, SpC w wybranych glebach (warstwa powierzchniowa poziomu próchniczego) [mg kg<sup>-1</sup>]

Rejon	Miejsce, lokalizacja w stosunku do składowisk poflotacyjnych (A)	pH*	SpC** [μS cm <sup>-1</sup> ]	Zn	Pb	Fe	Mn	Cd	Tl
B	młodniak, rekultywacja, Krążek 3,0 km na W	6,48	160,2	5 122	2 016	34 889	591	44,2	8,7
B	lej zapadliskowy, 1,2 km na W	6,56	111,8	57 495	16 522	56 935	1 782	364,4	60,9
B	obniżenie terenu, 0,8 km na W	6,64	172,2	17 741	4 240	215 080	4 650	63,8	84,6
C	młodniak sosnowy, 0,2 km na NE	6,14	61,8	5 756	2 044	33 570	426	46,6	16,1
D	młodniak sosnowy, 0,3 km na NE	5,45	20	11 984	4 993	35 882	1 549	138,3	21,7
D	młodniak mieszany, 0,4 km na NE	5,80	46,1	8 947	3 349	52 201	556	88,8	5,6
E	młodniak sosnowy, 1,1 km na NE	7,33	106,8	4 916	2 310	26 987	306	62,0	24,9
E	obniżenie terenu, 2,2 km na E	6,86	17,8	27 147	16 659	41 099	665	153,4	9,0
E	las sosnowy, 2,6 km na NE	6,60	83,4	1 747	1 413	13 313	93	11,1	śl.
E	las, obniżenie terenu, 2,8 km na NE	6,87	14,2	5 363	2 678	66 587	386	37,5	8,2
F	młodniak, piaskownia, 2,8 km na NE	5,20	1 355	3 320	837	11 515	246	31,6	11,4
F	las sosnowy, strefa podkoronowa, Bęcowa Góra, 4,3 km na NE	4,86	317	1 094	636	23 958	177	10,0	2,8
F	las mieszany, Rabsztyn, 5,6 km na NE	6,62	30,8	550	386	10 344	161	4,9	śl.
F	las sosnowy, Olewin, 5,9 km na NE	6,24	86,1	2 344	883	49 107	195	19,0	śl.
G	warpie, Sławków-Kozioł, 11 km na W	6,51	140,6	12 226	1 040	33 521	1 087	58,8	13,8
G	warpie, Strzemieszyce-Kawa, 14 km na W	6,09	1 782	23 448	3 271	51 221	3 150	111,7	śl.

\* I : 2,5, gleba/H<sub>2</sub>O.

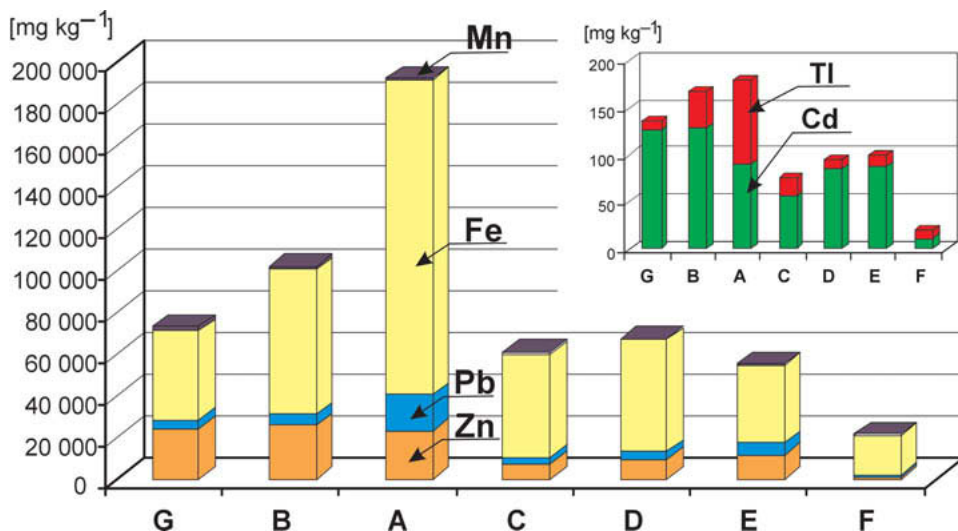
\*\* Przewodnictwo elektryczne właściwe.

śl. — śladowe.

wych charakteryzują się bardzo wysokimi zawartościami Zn ( $57\,595\text{ mg kg}^{-1}$ ) i Pb ( $16\,522\text{ mg kg}^{-1}$ ) (tabela 12).

W powierzchniowej warstwie gleb leśnych występujących w obszarach C—E poziom koncentracji cynku bardzo często przekracza  $5\,000\text{ mg kg}^{-1}$ , a poziom koncentracji ołowiu —  $2\,000\text{ mg kg}^{-1}$ . W glebach charakteryzujących się wysokim udziałem żywych i obumarłych fragmentów korzeni zanotowano najwyższe koncentracje metali (rys. 21).

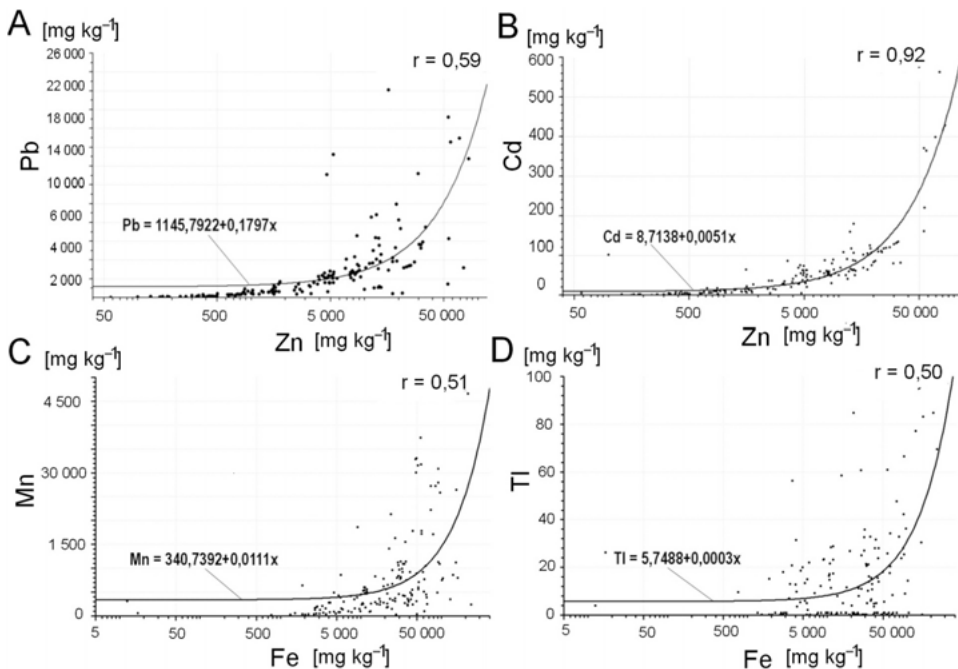
W badanych glebach najwięcej jest Fe; średnie zawartości tego metalu wynoszą od  $42\,000\text{ mg kg}^{-1}$  do  $69\,000\text{ mg kg}^{-1}$  (rys. 22). Jego najwyższe koncentracje, przekraczające  $150\,000\text{ mg kg}^{-1}$ , spotykane są w odpadach poflotacyjnych. W glebach zanieczyszczonych przez górnictwo i hutnictwo rud zaobserwowano wyraźną koncentrację Zn; metal ten przeważa nad Pb i Cd w stosunku  $100 : 25 : 1$ . Dla badanych gleb charakterystyczny jest także tal; jego nagromadzenia są bardzo zmienne i nieregularne (rys. 21). Zawartości talu są od 4 razy do 10 razy niższe aniżeli zawartości kadmu (rys. 22). Jedynie w odpadach poflotacyjnych poziom koncentracji obu metali jest podobny.



**Rys. 22.** Względne, średnie zawartości metali ciężkich w powierzchniowej warstwie gleby (od 0 m do 0,05 m) w rejonie olkuskim  
lokalizacje rejonów badań A—G zaznaczono na rys. 10

Występowanie Zn i Pb w powierzchniowej warstwie badanych gleb wykazuje silny związek statystyczny; współczynnik korelacji liniowej jest wysoki ( $r = 0,59$ ). Zależność tę można opisać równaniem regresji (rys. 23A). Najsilniejsza korelacja zaznacza się między koncentracją Zn a koncentracją Cd ( $r = 0,92$ ). Gleby wzbogacone w Zn zawierają proporcjonalnie więcej Cd; rozkład ten jest zdefiniowany krzywą regresji (rys. 23B). Wysoka wartość współczynnika deter-

minacji  $r^2$  równa 0,84 wskazuje, że aż 84% zmienności koncentracji Cd wiąże się z występowaniem Zn. W niektórych glebach stwierdzono nieproporcjonalnie wysokie koncentracje ołowiu i kadmu w stosunku do zawartości cynku. Wyraźny związek z Zn wykazują także Mn ( $r = 0,64$ ) oraz Fe ( $r = 0,49$ ). Najwyższe zawartości Mn ( $> 2\ 000\ \text{mg kg}^{-1}$ ) spotyka się w glebach silnie wzbogaconych w Fe ( $> 80\ 000\ \text{mg kg}^{-1}$ ). Zależność tę prezentuje rys. 23C; charakteryzuje ją korelacja ( $r = 0,51$ ) między Mn a Fe. Z żelazem jest również związany tal ( $r = 0,50$ ); najwyższe koncentracje tego metalu są charakterystyczne dla powierzchniowej warstwy wzbogaconej w minerały Fe (rys. 23D). Nie stwierdzono istotnej statystycznie zależności między koncentracją Cd a Fe i Tl.

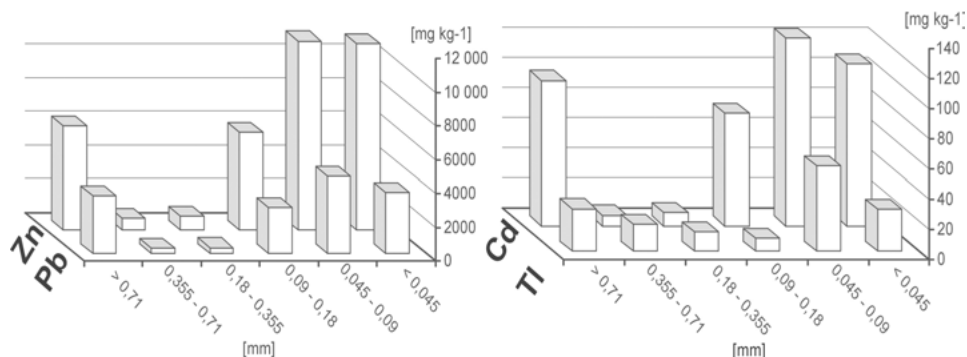


Rys. 23. Zależność koncentracji niektórych metali w powierzchniowej warstwie gleby:  
 $r$  — współczynnik korelacji liniowej,  $N = 168$

## 5.2. Koncentracje metali we frakcjach ziarnowych gleb

Gleby leśne występujące w obszarze badań można zaliczyć do piasków gliniastych lekkich; w ich składzie przeważają ziarna o rozmiarach od 0,18 mm do 0,7 mm. Powierzchniową warstwę gleby występującej w odległości do 2,5 km od składowisk (obszar E) cechuje charakterystyczny rozkład zawartości metali

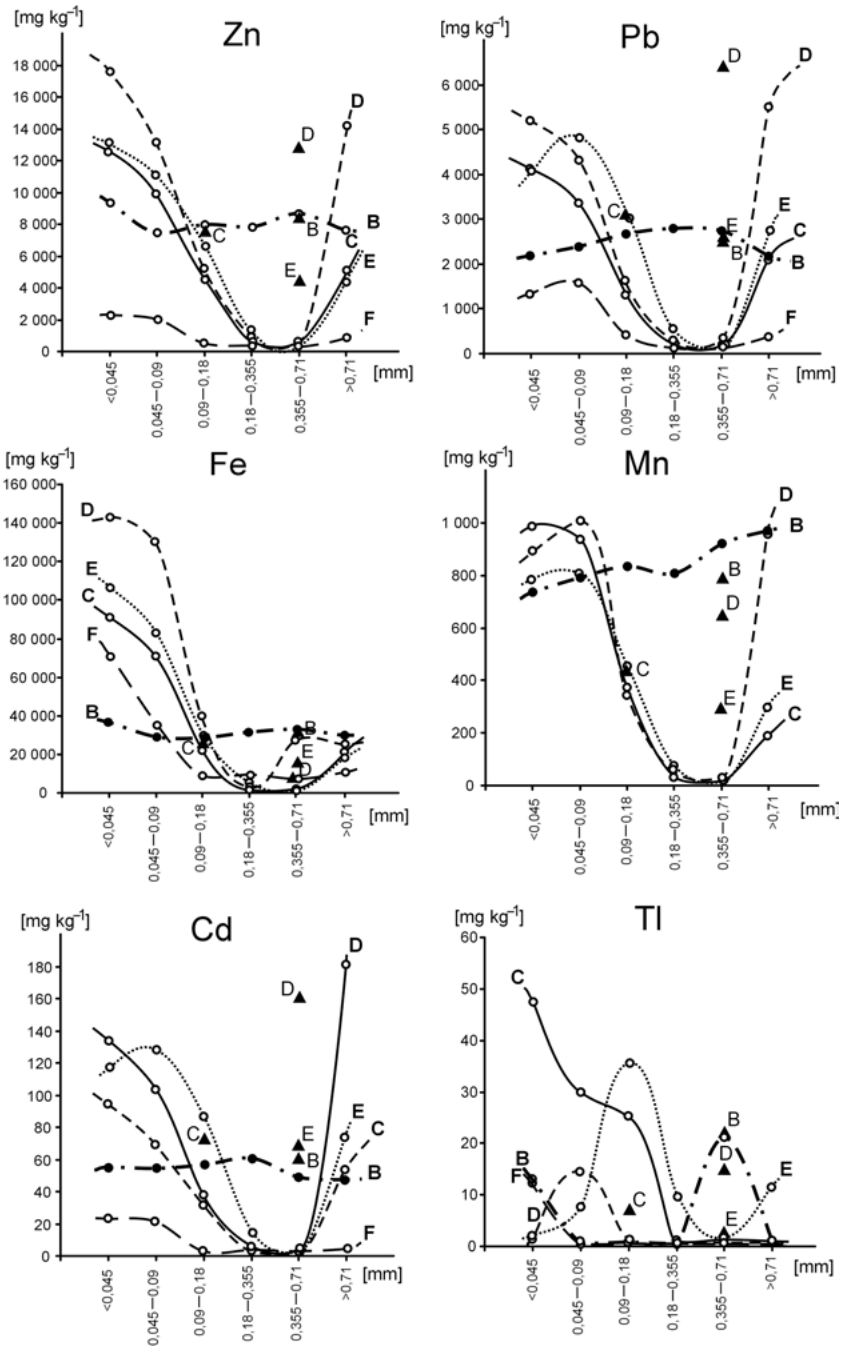
ciężkich w poszczególnych frakcjach. Najwyższe zawartości metali (Zn, Pb, Cd) są związane z najdrobniejszymi frakcjami ziarnowymi (od 0,09 mm do 0,045 mm); wysokie koncentracje stwierdzono także dla frakcji > 0,71 mm (rys. 24). Zależność ta znacznie słabiej zaznacza się w odniesieniu do talu (rys. 24).



**Rys. 24.** Dystrybucja metali ciężkich we frakcjach powierzchniowej warstwy gleb (obszar E, 1,2 km od składowisk A)

Im drobniejsza frakcja gleby, tym zawartości metali, np.: Zn, Pb i Cd, są wyższe. Są jednak odstępstwa od tej reguły; w glebach występujących kilkaset metrów od składowisk (obszar D) zaobserwowano wysokie zawartości Zn, Pb, Cd i Mn także w najgrubszej (> 0,71 mm) z wydzielonych frakcji (rys. 25). Poziom koncentracji metali w różnych frakcjach pochodzących z tej samej próbki może różnić się nawet 20 razy (tabela 13).

W pozostałych rejonach (obszary C, E, F) rozkłady zawartości Zn, Pb, Fe, Mn i Cd we frakcjach powierzchniowej warstwy gleb leśnych wykształconych na piaskach kształtują się podobnie. Opisują je krzywe o charakterystycznym U-kształtnym przebiegu (rys. 25). W przypadku talu krzywe mają inny, nieregularny kształt. Jedynie w najbliższym sąsiedztwie składowiska (obszar C) zaobserwowano wyraźną zależność koncentracji talu w najdrobniejszych frakcjach. W najdrobniejszych frakcjach badanych gleb (< 0,045 mm) zawartości żelaza przekraczają 150 000 mg kg<sup>-1</sup>, cynku 12 000 mg kg<sup>-1</sup>, a ołowiu 4000 mg kg<sup>-1</sup> (rys. 25). Bardzo dużo jest kadmu (> 120 mg kg<sup>-1</sup>). Najzasobniejsze w metale są drobnoziarniste frakcje wydzielone z gleb występujących kilkaset metrów od składowisk (obszar C, D). Interesujące jest, że w drobnoziarnistych frakcjach gleby występującej od 1 km do 2,5 km od składowisk (obszar E) zawartości metali także są bardzo wysokie. Wyraźnie niższe zawartości metali stwierdzono na terenach oddalonych od 2,5 km do 7 km (obszar F) od składowisk. Znajduje to odzwierciedlenie w nieco innym kształcie krzywych dla Zn, Pb, Cd i Mn (rys. 25). W najdrobniejszych frakcjach wydzielonych z gleb pochodzących z obszaru F koncentracje Zn wynoszą ok. 2 000 mg kg<sup>-1</sup>, koncentracje Pb ok. od 1 000 mg kg<sup>-1</sup> do 1 500 mg kg<sup>-1</sup>, a Cd — ok. 20 mg kg<sup>-1</sup> (rys. 25).



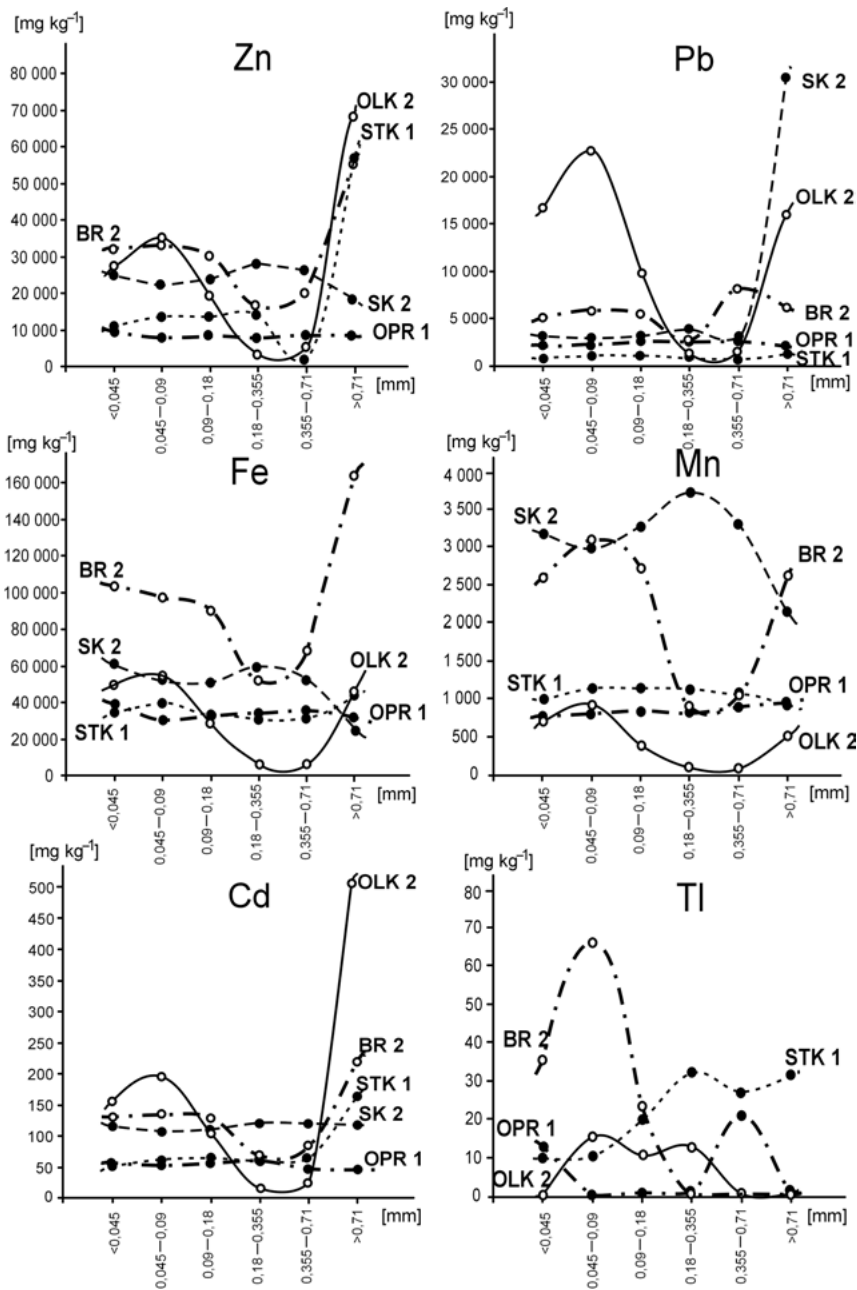
Rys. 25. Rozkład zawartości metali we frakcjach powierzchniowej warstwy gleb z obszarów C–F:

trójkąty — frakcje wzbogacone w materię organiczną

**Tabela 13.** Zawartości metali w wybranych drobnoziarnistych frakcjach powierzchniowej warstwy gleby [ $\text{mg kg}^{-1}$ ]

Próbka	Rejon badań, odległość [km] od składowisk (A), lokalizacja	Frakcja [mm]	Zn	Pb	Fe	Mn	Cd	Tl
BRK	B — 3,0 km na W, rejon dawnej kopalni „Krażek”	< 0,09	8 703	3 526	59 130	913	79,5	śl.
		> 0,71	1 541	505	10 648	268	9,0	16,4
BR-01	B — 2,5 km na W, tereny pogalmanowe	< 0,09	13 305	3 057	34 972	1 084	87,7	32,7
		> 0,045	2 817	636	3 637	155	14,7	20,8
BR-10	B — 1,5 km na W, tereny pogalmanowe	< 0,045	4 727	604	26 719	1 627	5,0	60,7
		> 0,045	331	114	3 707	31	5,0	56,2
BRH	B — 1,5 km na W, 0,1 km od hałdy pohnuczej	< 0,09	17 715	3 801	57 135	1 716	104,6	25,7
		> 0,71	21 702	457	74 854	2 220	117,7	47,5
C 2	C — 0,1 km na NE	< 0,09	13 413	6 294	152 430	1 117	106,2	30,3
		> 0,71	6 901	4 090	61 469	508	59,8	17,6
CR-1	C — 0,2 km na NE	< 0,045	10 279	3 169	61 831	93	68,6	20,3
		> 0,045	467	95	2 238	39	5,0	śl.
DR-1	D — 0,4 km na NE	< 0,045	23 604	6 781	89 529	1 162	160,8	29,8
		> 0,045	1 767	626	5 735	155	6,7	2,1
		> 0,71	11 984	4 993	35 882	1 549	138,3	21,7
ER-3	E — 1,1 km na NE	< 0,045	11 035	3 630	89 754	487	107,7	28,0
		> 0,045	4 916	2 310	26 987	306	62,0	24,9
ER-1	E — 2,5 km na NE	< 0,045	1 432	581	8 463	155	7,3	śl.
		> 0,045	58	5	769	15	5,0	9,5
ER-4	F — 1,7 km na NE	< 0,09	10 231	3 213	79 334	464	112,7	3,5
		> 0,71	1 576	597	7 032	96	17,1	9,1
ER-6	F — 2,3 km na NE	< 0,09	4 928	1 527	43 310	447	49,3	śl.
		> 0,71	2 477	1 100	10 717	244	35,8	17,1
FR-9	F — 4,1 km na NE, Bęcowa Góra	< 0,09	882	938	21 036	176	17,1	śl.
		> 0,71	301	229	1 600	50	2,4	26,2
FR-2	F — 5,3 km na NE, Klucze, Pożogi	< 0,045	265	115	4 019	279	1,4	12,7
		> 0,045	100	58	2 686	129	0,1	śl.
FR-10	F — 5,3 km na NE, Rabsztyn, Podzamcze	< 0,09	1 588	1 233	39 299	295	22,5	śl.
		> 0,71	855	562	11 400	170	9,0	śl.
FR-5	F — 5,4 km na NE, Rabsztyn	< 0,045	720	206	5 286	426	16,9	5,9
		> 0,045	130	99	3 115	121	1,1	śl.
FR-8	F — 5,9 km na E, Olkusz-Olewin	< 0,045	5 788	1 736	101 494	309	46,3	śl.
		> 0,045	866	619	32 952	186	9,0	śl.

Inne rozkłady zawartości metali ciężkich w poszczególnych frakcjach zaobserwowano w powierzchniowej warstwie gleb powstałych na terenach pogalmanowych i odpadach pogórnich (rys. 26). Wysokie koncentracje Zn (od 9 000  $\text{mg kg}^{-1}$  do 40 000  $\text{mg kg}^{-1}$ ), Pb (od 1 000  $\text{mg kg}^{-1}$  do 10 000  $\text{mg kg}^{-1}$ ), Cd (od 50  $\text{mg kg}^{-1}$  do 250  $\text{mg kg}^{-1}$ ) są charakterystyczne dla wszystkich frakcji.



**Rys. 26.** Rozkład zawartości metali we frakcjach powierzchniowej warstwy gleb wykształconych na terenach pogalmanowych (SK 2 — Strzemieszyce-Kawa, STK 1 — Sławków, Kozioł, BR 2 — Bolesław), odpadach pogórnich (OPR 1 — hałyda TG „Saturn” w Olkuszu) oraz w sąsiedztwie antropogenicznych źródeł emisji (OLK 2 — Olkusz, 500 m na E od ZPM Olkusz-Pomorzany)



Krzywe opisujące rozkłady zawartości metali mają przebieg nieregularny lub zbliżony do poziomego. Minerale metalonośne koncentrują się nie tylko w drobnoziarnistych frakcjach, są także związane w ziarnach i agregatach mineralnych o większych rozmiarach ( $> 0,71$  mm). Zwracają uwagę bardzo wysokie zawartości Zn ( $> 70\,000$  mg  $\text{kg}^{-1}$ ) i Pb ( $> 15\,000$  mg  $\text{kg}^{-1}$ ) (rys. 26). Znacznie niższe są zawartości metali w glebach wykształconych na hałdach powstałych na początku XX wieku i zbudowanych z płonnych, węglanowych odpadów pogórnich (rys. 26, OPR-1). Jedyne w powierzchniowej warstwie gleby występującej blisko Zakładu Przeróbki Mechanicznej kształt krzywych jest podobny do paraboli (rys. 26, OLK 2).

Badane gleby mają zróżnicowane pH (od 4,75 do 7,33). Na terenach pogalmanowych (rejon B) są one alkalizowane przez macierzyste węglanowe składniki gleb, dlatego ich pH zmienia się w zakresie od 6,48 do 6,64 (tabela 12). Gleby piaszczyste sąsiadujące ze składowiskami także są alkalizowane przez węglanowe składniki odpadów poflotacyjnych, a wartości pH zmieniają się w zakresie od 5,54 do 7,33 (tabela 12). Lokalnie powierzchniową warstwę gleb leśnych, szczególnie w strefach podkoronowych, cechuje stosunkowo niskie pH (4,86), wskazujące na deficyt węglanów, wysoki udział materii organicznej, a także obecność minerałów siarczkowych.

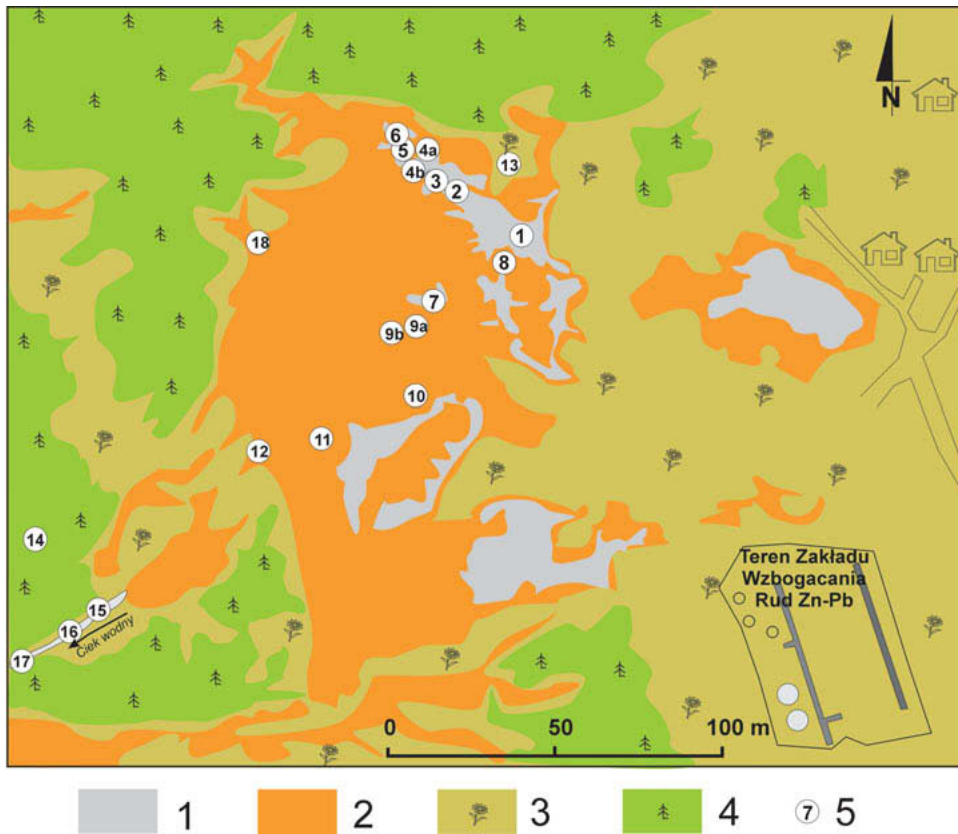
Przewodność elektrolityczna (SpC) powierzchniowych warstw gleb leśnych zmienia się w granicach od 14,2 uS/cm do 429 uS/cm. O wiele wyższe wartości SpC (od 2 170 uS/cm do 3 100 uS/cm) odnotowano w przypadku gleb z terenów warpiowych oraz zanieczyszczonych przez odpady popłuczkowe i poflotacyjne. Przewodność elektrolityczna jest kontrolowana przez koncentrację jonów (Ca, Mg, K, Fe oraz innych metali); duży wpływ ma także udział minerałów ilastych. Dla badanej powierzchniowej warstwy gleb najczęściej przewodność elektrolityczna wyraźnie rośnie w początkowym okresie wykonywania pomiarów, co wskazuje na dużą aktywność faz wymiennalnych, które są transferowane do roztworów.

### 5.3. Tereny historycznej przeróbki rud Zn-Pb

Koncentracje metali ciężkich na terenach historycznych składowisk są niezwykle wysokie i charakteryzują się dużą zmiennością. Najwyższe zawartości Zn (do 121 500 mg  $\text{kg}^{-1}$ ) stwierdzono w odpadach o barwie czerwonej (tabela 14). Ołów koncentruje się głównie w odpadach jasnoszarych (do 208 869 mg  $\text{kg}^{-1}$ ). Żelazo w ilości od 47 571 mg  $\text{kg}^{-1}$  do 232 943 mg  $\text{kg}^{-1}$  występuje we wszystkich rodzajach odpadów. Charakterystyczne są bardzo wysokie zawartości Cd i Tl. Najwyższe koncentracje kadmu (do 477 mg  $\text{kg}^{-1}$ ) stwierdzono

w czerwonych odpadach, natomiast talu jest najwięcej (do  $513 \text{ mg kg}^{-1}$ ) w odpadach jasnoszarych. Poziom koncentracji Zn, Pb, Cd w odpadach z rejonu płuczki „Józef” jest tak wysoki, że często przewyższa zawartości metali w pierwotnych rudach.

Wysokie zawartości metali obserwowano także w glebach leśnych występujących blisko składowisk (rys. 27). Zawartości Zn przekraczają tu  $5000 \text{ mg kg}^{-1}$ , Pb  $2678 \text{ mg kg}^{-1}$ , a Cd  $37 \text{ mg kg}^{-1}$ . Wysokie koncentracje metali rozpoznano też we współczesnych i historycznych aluwiach, które są genetycznie związane z odpadami popłuczkowymi (tabela 14).



**Rys. 27.** Lokalizacja miejsc pobrania prób w obszarze płuczki „Józef” w Pomorzanych:  
1 — odpady jasnoszare, 2 — odpady czerwone, 3 — murawy kserotermiczne, 4 — las sosnowy, 5 — miejsca pobrania prób

**Odpady o barwie czerwonej** cechują się wysokim udziałem dolomitu i kalcytu (tabela 7). Zawartości cynku są wysokie (od  $33\,835 \text{ mg kg}^{-1}$  do  $121\,501 \text{ mg kg}^{-1}$ ), znacznie mniej jest ołowiu (od  $8\,550 \text{ mg kg}^{-1}$  do  $19\,381 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Wobec nadmiaru jonów węglanowych w procesach utlenienia cynk jest wiązany

**Tabela 14.** Koncentracja metali ciężkich w ryzosferach i odpadach występujących na obszarze płuczki rud Zn-Pb „Józef” [mg kg<sup>-1</sup>]

Próbka	Głębokość [m]	pH (H <sub>2</sub> O)	SpC [uS/cm]	Zn	Pb	Fe	Mn	Cd	Tl
Ryzosfery wykształcone na czerwonych odpadach									
OR 11*	0,0—0,2	6,20	430	72 432	8 984	42 950	660	371,2	73
OR 12	0,0—0,2	6,85	280	5 293	15 217	50 217	38	19,8	61,9
OR 13	0,0—0,2	6,50	360	63 543	8 131	47 697	680	389,9	24
Ryzosfery gleb leśnych (blisko płuczki „Józef”)									
OR 14	0,0—0,05	5,82	149	1 747	1 413	13 313	93	11,1	1
OGL**	0,0—0,05	6,47	29	5 363	2 678	66 587	386	37,5	8,2
Odpady jasnoszare, brak ryzosfer									
OS 1	0,0—0,2	2,66	3 110	13 640	201 414	23 363	23	148,6	122
OS 2	0,0—0,2	2,72	2 900	27 814	78 423	75 215	70	180,1	281,3
OS 3	0,0—0,2	2,50	3 050	27 661	79 302	75 687	47	162,0	192,7
OS 4a	0,0—0,2	2,81	3 160	12 183	128 478	74 166	15	85,6	190,8
OS 5	0,0—0,2	2,85	3 200	16 635	208 869	51 934	8	140,3	231,0
OS 6	0,0—0,2	2,80	3 010	13 072	117 189	146 909	9	44,0	513,6
OS 7	0,0—0,1	3,90		10 315	20 352	58 932	968	76,6	1
Piasek pod odpadami									
OS 4b	0,4—0,5	3,4	2 040	550	3 562	3 127	8	2,0	18
OS 9b	0,4—0,5	5,48	1 610	1 148	124	1 318	40	4,5	1
Odpady czerwone, brak ryzosfer									
OS 8	0,0—0,2	5,75	1 173	47 952	12 330	114 194	703	224,3	79,6
OS 9a	0,1—0,2	5,55	1 550	33 835	19 381	47 571	183	152,8	20,4
OS 10	0,0—0,2	5,67	1 035	121 501	8 550	78 120	781	477,3	5,2
Współczesne aluwia, blisko składowisk									
OS 15	0,0—0,1			54 271	9 176	37 333	416	165,3	38
OS 16	0,0—0,1			94 532	53 239	161 319	271	238,6	209,7
OS 17	0,0—0,1			21 503	34 164	97 560	54	151,7	129,0
Fracja ilasta redeponowana z rejonu płuczki do współczesnych aluwiów									
OS 18	0,0—0,02	4,35	2 750	25 186	85 060	159 486	10	100,3	352,4
Aluwia wód popłuczkowych (XIX wiek, 2,5 km od płuczki)									
PJO	0,0—0,05			52 037	24 936	232 943	798	267,0	139,0
PJO	0,0—0,05			70 969	18 091	158 258	814	1	122,9
PJO	0,05—0,10			6 253	48 649	184 781	25	1,5	184,7

\* Lokalizacja na rys. 27.

\*\* 500 m na NW od płuczki „Józef”.

w smitsonicie i minrecordycie, ołów w cerusycie, a kadm w otawicie. Obecność minrecordytu w odpadach poddanych długotrwałemu oddziaływaniu czynników hipergenicznych wskazuje, że minerał ten mógł powstać na drodze metasomatozy wietrzeniowej. Występowanie krzemianów Zn potwierdza, że uruchomieniu uległa krzemionka, co wskazuje na wysoki stopień rozwoju procesów utlenienia siarczków. Obecność cynku w agregatach tlenków Fe oraz Fe-Mn potwierdza, że metal ten występuje we wtórnych, utlenionych minerałach węglanowych lub tlenkowych (rys. 18d). Wtórne minerały cynku tworzą agregaty z minerałami ilastymi, dlatego ich widma EDS często mają wyraźnie zaznaczone piki dla Zn (rys. 18c).

**Odpady jasnoszare** cechują się bardzo wysokimi zawartościami ołowiu (od 78 423 mg kg<sup>-1</sup> do 201 414 mg kg<sup>-1</sup>). Natomiast koncentracje cynku, w porównaniu z zawartością tego metalu w innych odpadach, są stosunkowo niskie i wynoszą od 10 315 mg kg<sup>-1</sup> do 27 814 mg kg<sup>-1</sup> (tabela 14). W procesach utleniania siarczków uwalniane są jony siarczanowe, które wiążą jony wapniowe. Deficyt jonów węglanowych powoduje, że jony Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> i Cd<sup>2+</sup> nie są stabilizowane w trwałych minerałach węglanowych. Powstają wtórne siarczany Ca, metodami rentgenowskiej analizy fazowej rozpoznano gips oraz bassanit. Jony Pb wchodzi w skład takich minerałów siarczanowych, jak anglezyt i plumbojarosyt. Masowe uruchomienie jonów siarczanowych wskazuje na rozwój procesów kwaśnego drenażu odpadów. W jego następstwie mobilne jony Zn i Cd są łatwo ługowane i odprowadzane poza składowisko.

**Aluwia** powstające w wyniku działalności płuczki (fot. 2f) cechują się bardzo wysokimi zawartościami metali ciężkich (tabela 15). Najwięcej jest Fe (do 232 943 mg kg<sup>-1</sup>), Zn (do 70 969 mg kg<sup>-1</sup>), Pb (do 48 649 mg kg<sup>-1</sup>) i Tl (od 122 mg kg<sup>-1</sup> do 184 mg kg<sup>-1</sup>). Migracja Zn, Pb, Fe i Cd w profilu pionowym miała ograniczony charakter. Występujące pod metalonośnymi aluwiami piaski nie zostały zanieczyszczone metalami ciężkimi (tabela 15). Do głębokości 3 m koncentracje Zn i Pb nie przekraczają 146 mg kg<sup>-1</sup> i 241 mg kg<sup>-1</sup>.

**Tabela 15.** Metale ciężkie w aluwkach popłuczkowych powstałych w XIX i początkach XX wieku [mg kg<sup>-1</sup>]

Frakcja [mm]	Głębokość [m]	Zn	Pb	Fe	Mn	Cd	Tl	Cu	Ni
< 0,045	0,0—0,02	52 037	24 936	232 944	798	267,0	139,0	370,0	14,2
< 0,045	0,02—0,05	70 970	18 091	158 258	814	śl.	122,9	247,1	3,8
< 0,045	0,05—0,10	6 253	48 649	184 781	25	1,5	184,7	421,7	śl.
< 0,71	0,10—0,25	97	96	1 930	8	śl.	śl.	1,1	śl.
< 0,71	0,25—0,50	51	44	1 367	śl.	śl.	śl.	śl.	śl.
< 0,71	0,50—1,00	41	40	1 605	14	śl.	13,3	1,1	śl.
< 0,71	1,00—3,00	146	241	2 128	13	śl.	śl.	1,9	śl.

Powierzchniowe warstwy gleb leśnych sąsiadujących ze składowiskiem także mają wyraźnie podwyższone koncentracje Zn, Pb, Fe i Cd (tabela 14). Wysokie zawartości metali w dużym stopniu ograniczają rozwój roślinności. Zależność ta szczególnie zaznacza się w obszarze występowania współczesnych aluwiów cieków płynących w rejonie składowiska (fot. 2e). Wilgotne, bogate w metale osady aluwialne są zasiedlone jedynie przez ubogie zespoły traw, nieliczne, karłowate sosny, porosty i mchy. Natomiast suche aluwia powstałe w okresie działalności płuczki (fot. 2f) przez ponad 80 lat nie zostały zasiedlone przez rośliny. Tworzą twarde, nieprzepuszczalne dla wód pokrywy, które w okresach wilgotnych mogą być źródłem dużych ładunków metali transferowanych do wód powierzchniowych. Systemy korzeniowe drzew wegetujących w warstwie metalonośnych odpadów przestają pełnić swe podstawowe funkcje, co prowadzi do szybkiego obumierania całych roślin (fot. 2f). Z tego względu zabiegi rekultywacyjne, polegające na przykryciu tych osadów cienką warstwą gleby, są mało skuteczne.

Przemiany mineralne związane z długoletnim procesem utleniania siarczków Zn-Pb-Fe zaznaczyły się wzbogaceniem powierzchniowej warstwy odpadów w węglany Zn-Pb, gips, anglezyt, jarosyty (tabela 7). Mimo długoletniego okresu przemian, zachowały się relikty pierwotnych, nietrwałych siarczków Zn-Pb-Fe. Metale występujące w pirycie, markasyście, galenie lub sfaleryście są uruchamiane w warunkach kwaśnego drenażu. Wobec deficytu węglanów odpady te mogą być źródłem znacznie wyższych ładunków Zn, Pb i Cd niż współczesne odpady poflotacyjne.

## 6. Dyskusja wyników

Gleby, wody oraz powietrze atmosferyczne w olkuskim rejonie eksploatacji i hutnictwa rud Zn-Pb są zanieczyszczone cynkiem, ołowiem, żelazem, kadmem, talem i arsenem. Podobny zestaw metali jest transferowany do środowiska przyrodniczego w wielu rejonach wydobywania i hutnictwa rud Zn-Pb na świecie (SANCHEZ i in., 1998; YE i in., 2000; RIEUWERTS i in., 2000; MARQUES i in., 2001; LIU, 2003). Zanieczyszczenia koncentrują się w powierzchniowej warstwie gleby, która ze względu na swe funkcje środowiskowe wywiera ogromny wpływ na całą biosferę. Szczególnie wysoka geochemiczna aktywność jonów metali przejawia się w ryzosferze. Poznanie przemian (bio)chemicznych w sąsiedztwie korzeni jest ważne, ponieważ oddziałują one na transfer jonów metali do roślin i organizmów żywych (MARSCHNER, RÖMHELD, 1996; COURCHESNE, GOBRAN, 1997; GOBRAN i in., 1999; MARTIN i in., 2004).

W rejonie olkuskim pierwotne geochemiczne aureole rozproszenia Zn, Pb, Fe i Cd wyraźnie zaznaczają się w glebach rejonu olkuskiego i są związane z budową geologiczną. Duży wpływ na ich powstanie miało głębokie, erozyjne ścięcie górotworu triasowego (CABAŁA, 1993; 2001), dzięki któremu czynniki hipergeniczne mogły bezpośrednio oddziaływać na utwory rudonośne. Migracja metali w znacznym stopniu jest związana z procesami utlenienia siarczków Zn-Pb-Fe i najwyraźniej zaznaczyła się w obszarach:

- zrębów tektonicznych (np. zrąb Olkusz — Bolesław), gdzie złoża występują płytko lub mają podczwartorzędowe wychodnie;
- wychodni dolomitów kruszczośnych występujących w wąskim pasie między Sławkowem, Strzemieszycami i Siewierzem.

Z czynników antropogenicznych największy wpływ na zanieczyszczenie gleb metalami wywarły:

- historyczna, wielowiekowa eksploatacja i przeróbka rud Zn-Pb-Ag, w wyni-

- ku której na powierzchni terenu zostały zgromadzone znaczne ilości bogatych w metale odpadów;
- eoliczna redepozycja minerałów metalonośnych wokół nadpoziomowych składowisk odpadów poflotacyjnych i pohutniczych powstałych w drugiej połowie XX wieku;
  - emisja do atmosfery stałych i gazowych związków przez kominy i instalacje dawnej huty, w której prowadzono pirolityczną przeróbkę utlenionych rud Zn-Pb, w mniejszym stopniu także emisja obecnie działającej huty cynku;
  - wysoka emisja zanieczyszczeń z hut, koksowni, elektrowni i innych emitatorów zlokalizowanych w Górnośląskim Okręgu Przemysłowym.

Urbanizacja i rozwój rolnictwa utrudniają identyfikację miejsc przekształconych w wyniku eksploatacji rud metali (ECKEL i in., 2002; RABINOWITZ, 2005). Badania autora dowodzą, że najlepszym i wiarygodnym źródłem informacji na temat lokalizacji miejsc wydobywania i przeróbki rud są dawne mapy i dokumenty górnicze. Analiza materiału kartograficznego pozwala na precyzyjne wyznaczenie miejsc pobierania próbek na terenach dawnej działalności górniczej. Wyniki badań powierzchniowej warstwy gleby z tych miejsc jednoznacznie potwierdziły wysoki poziom koncentracji metali i masowe występowanie metalonośnych minerałów. Badania te wskazują, że tereny pogórnice można identyfikować nie tylko na podstawie badań mineralogicznych i geochemicznych. Koszty przeprowadzenia takich badań są wysokie, dlatego wstępne rozpoznanie miejsc potencjalnie zanieczyszczonych powinno zostać poprzedzone analizą map górniczych oraz danych historycznych.

Identyfikacja niektórych składników mineralnych może być wykonana metodami badań submikroskopowych. Obrazy mikroskopowe umożliwiają rozpoznanie minerałów, które występują w formie ziaren o charakterystycznej formie lub pokroju. Dodatkowo na podstawie analizy widm EDS o wyraźnie zaznaczających się zespołach pików dla określonych pierwiastków możliwa jest identyfikacja: pirytu, smitsonitu, barytu, cyrkonu, siarczków Zn, siarczanów Ca. Ważnym uzupełnieniem badań skaningowych są analizy rentgenostrukturalne, które powinny być wykonywane, o ile to możliwe, na tych samych próbach, z których pochodził materiał do badań SEM. Poznanie cech morfologicznych oraz składu chemicznego ziaren mineralnych występujących w glebach pozwala wskazać, czy są to macierzyste składniki gleb, czy też mają allochtoniczne pochodzenie, a ich źródłem są odpady poflotacyjne, pohutnicze lub emisja wysoka.

W powierzchniowej, najsilniej zanieczyszczonej warstwie gleb udział minerałów metalonośnych jest bardzo wysoki i zmienia się w przedziale od kilku procent do 25% (rys. 14). Reprezentują je:

- siarczki Zn-Pb-Fe;
- siarczany Ca, Mg, Fe, Zn, Pb;
- węglany i hydroksywęglany Zn, Zn-Ca, Pb, Fe;

- tlenki i wodorotlenki Fe, Fe-Mn, Fe-Zn;
- siarkosole Pb-As;
- krzemiany Zn;
- glinokrzemiany zawierające w swej strukturze Fe i Zn.

Wśród minerałów zawierających metale dominują siarczki i tlenki Fe. Ich udział jest od 2 razy do 10 razy większy niż minerałów mających w swym składzie Zn i Pb (rys. 22). Z innych minerałów metalonośnych najczęściej zidentyfikowano siarczki oraz węglany Zn i Pb. Znacznie rzadziej spotykane są submikroskopowej wielkości ziarna siarkosoli Pb-As lub Pb-Sb (fot. 8a—f).

Z minerałów zawierających metale, których nadmierne stężenia są uznawane za toksyczne, na uwagę zasługują węglany i siarczki Cd. Kadmonośne minerały w badanych glebach występują w formie izolowanych ziaren o submikroskopowej wielkości (od 1  $\mu\text{m}$  do 2  $\mu\text{m}$ ). Można je zidentyfikować za pomocą mikroanaliz EDS wykonywanych w niskopróżniowym (0,3 Torr) trybie pracy i napięciu 15 kV. Węglany Cd o składzie podobnym do składu otawitu (fot. 3e, 7e) oraz siarczki Cd odpowiadające grenokitowi (fot. 7d, i) współwystępują z siarczkami i węglanami Zn. Obecność takich paragenez wskazuje, że remobilizacja kadmu w badanych glebach jest związana z procesami utlenienia siarczków Zn i wynika z geochemicznego rozdziału Cd od Zn. Jony  $\text{Cd}^{2+}$  mogą także wchodzić w struktury innych minerałów; występują we wtórnych polimineralnych agregatach powstających na korzeniach roślin (fot. 7f), które mogą formować się w wyniku biotycznego oddziaływania wydzielin korzeni na bogate w metale roztwory glebowe. Kadm zidentyfikowano w polimineralnych, glinokrzemianowych agregatach zawierających w swym składzie Pb, As, Sb (fot. 3e, 7a—c). Kadm wykazuje zdolność do remobilizacji w procesach sorpcji, co sprzyja gromadzeniu się tego metalu w minerałach ilastych (TIKTAK i in., 1999). Kadmonośne ziarna najczęściej spotykane są na terenach zanieczyszczonych przez hutę, odpady pohanicze i historyczną przeróbkę rud Zn-Pb. Można wskazać, że odpady powstałe w procesach przeróbki rud są głównym źródłem zanieczyszczenia kadmem badanych gleb. Geochemiczne właściwości kadmu umożliwiają powstanie w środowisku glebowym kadmonośnych węglanów lub siarczków; jest to korzystne z punktu widzenia ograniczenia biodostępności tego metalu. Potwierdzają to badania S. RU i in. (2006), które dowiodły, że wzrost koncentracji kadmu w fazach węglanowych i organicznych (do 60 mg  $\text{kg}^{-1}$ ) badany w ryzosferach rzepaku (*Brassica napus*) koreluje ze zmniejszeniem ilości wymienialnego Cd.

Paragenazy, formy i rozmiary metalonośnych ziaren wskazują, że pochodzą one ze składowisk odpadów poflotacyjnych i pohanicznych. Ich pierwotne formy bardzo często zostały zmienione w wyniku wietrzenia i erozji lub wysokotemperaturowych przemian pirolitycznych (fot. 3—13). Wrzecionowaty, dyskoidalny lub zaokrąglony kształt niektórych metalonośnych ziaren mineralnych potwierdza, że ich morfologia została ukształtowana w etapie flotacyjnej lub hutniczej



przeróbki. Także procesy erozji i eolicznego transportu mogły mieć istotny wpływ na zaokrąglenie kształtów ciężkich oraz stosunkowo miękkich ziaren mineralnych. Jednakże w glebach występują także ziarna mineralne, np. markasytu i piryty, w których nie zaznaczył się wpływ przemian mechanicznych związanych z flotacyjną przeróbką. Są to bardzo małe ziarna, które mogły powstać w wyniku rozkruszenia większych, polimineralnych agregatów. Morfologia niektórych submikroskopowej wielkości ziaren siarczków Fe (np. markasytu) zalegających w badanych glebach jest bardzo podobna do markasytów występujących w rudach Zn-Pb złoża „Pomorzany”, co wskazuje, że porównawcze badania mikromorfologii ziaren mineralnych mogą znaleźć zastosowanie w identyfikacji źródeł zanieczyszczeń.

Badania mikroskopowe dowodzą, że na korzeniach roślin gromadzą się metalonośne ziarna mineralne o rozmiarach od 1  $\mu\text{m}$  do 100  $\mu\text{m}$ . Częstotliwość ich występowania na ryzoplacie zmienia się w funkcji odległości od źródeł emisji (składowisk, huty, zakładu wzbogacania). Zauważalna jest także zmiana wielkości ziaren; największe metalonośne ziarna identyfikowano na korzeniach roślin rosnących na składowiskach odpadów oraz terenach dawnej eksploatacji rud Zn-Pb. Na korzeniach pochodzących z gleb sąsiadujących ze składowiskami masowo występują minerały zawierające w swym składzie: Fe, Zn, Pb, Cd i As (fot. 3d, e, 4a, k). Mogą one stanowić do 20% ogólnej ilości minerałów występujących na ryzoplacie. W każdym z badanych preparatów korzenie pochodzące z silnie zanieczyszczonych gleb charakteryzowały się wysoką częstotliwością występowania minerałów metalonośnych (fot. 3e, f, 4c, d, 5b).

Wykonane badania dowodzą, że analiza częstotliwości występowania metalonośnych ziaren na korzeniach roślin może zostać wykorzystana do przeprowadzenia względnej oceny stopnia zanieczyszczenia gleb. Korzenie są dobrymi obiektami dla tego typu badań, ponieważ powstały w środowisku glebowym w sposób naturalny, a na częstotliwość występowania minerałów na ich powierzchni nie wpływają procedury przygotowania prób. Szczególnie dobrze do tego celu nadają się korzenie roślin, np.: *Viola tricolor*, *Armeria maritima*, *Deschampsia caespitosa*, zasiedlających gleby zanieczyszczone przez hutnictwo i górnictwo rud.

Bardzo ważne jest rozpoznanie w badanej glebie minerałów pochodzących ze składowisk pohutniczych lub bezpośredniej emisji hutniczej. Są one wyjątkowo niebezpieczne dla środowiska. Wiąże się to z faktem, że syntetyczne, metalonośne fazy są szczególnie łatwo ługowane i mogą być transferowane do układów biotycznych. Problem ten był przedmiotem badań na terenach hutnictwa cynku w Belgii i Francji (VENDITTI i in., 2000b; RIEUWERTS i in., 2000; ROBERTS i in., 2004; CHOËL i in., 2006). W ostatnich latach szczególną uwagę zwrócono na metalonośne cząsteczki w glebach i powietrzu atmosferycznym wokół hut Zn-Pb (SOBANSKA i in., 1999; VAN ALPHEN, 1999; BUATIER i in., 2001; CABALA, 2003; CHOËL i in., 2006; CABALA, TEPER, 2007). Gleby zanieczyszczono-

ne przez hutnictwo metali zawierają więcej wymiennych form Pb (7,7%) niż gleby z obszarów zanieczyszczonych przez górnictwo (0,5%) (LI, THORNTON, 2001). E.F. PELTIER i in. (2003) dowodzą, że na terenach zanieczyszczonych przez hutnictwo od 50% do 70% Zn występuje w formie siarczków, od 20% do 30% w postaci jonowej  $Zn^{2+}$ , a zaledwie do 10% Zn jest związane w węglanach oraz tlenkach Fe i Mn.

W glebach sąsiadujących z hutą i składowiskami pohutniczymi metodami rentgenowskimi zidentyfikowano hydrotalkity o składzie podobnym do pyroauritu, desautelsytu i brugnatellitu. Ich widma EDS są analogiczne do widm hydroksywęglanów Zn-Al z grupy hydrotalkitu opisywanych przez F. JUILLOTA i in. (2003). Metale (Zn, Pb, Mn) zidentyfikowano także w wielu glinokrzemianowych agregatach (fot. 3f, 6b, c, 7b). Podobne formy występowania cynku i ołowiu zostały opisane z gleb sąsiadujących z hutami Zn-Pb we Francji i Belgii (KUCHA i in., 1996; SOBANSKA i in., 1999; BUATIER i in., 2001; VENDITTI i in., 2000b).

Charakterystyczną cechą badanych gleb jest obecność kulistych, glinokrzemianowych agregatów oraz ziaren zawierających w swym składzie Zn, Pb, Fe, Cd, As i Mn (fot. 9, 10). Występowanie tego rodzaju form jest typowe dla rejonów hutniczych. Sferule o składzie krzemianowym lub zbudowane z siarczków miedzi zostały zidentyfikowane przez J. WEBERA (1995) w sąsiedztwie hut miedzi w Legnicy i Głogowie. W rejonie olkuskim obecność kulistych agregatów została potwierdzona w wielu obszarach, niejednokrotnie znacznie oddalonych od źródeł emisji hutniczej.

Otwory na powierzchni sferul (fot. 9a, b) oraz obecność Zn, Pb i Cd wskazują, że powstały one w wysokotemperaturowych procesach związanych z hutnictwem cynku. Ich budowa jest bardzo skomplikowana, tworzą mono- lub polimineralne kuliste agregaty (fot. 9d—f, 10b—d, i), niekiedy o strukturze sferycznej (fot. 9h, i, 10e). Ich zewnętrzne powłoki są bogate w żelazo, cynk oraz ołów. Podobne kuliste cząsteczki powstałe w procesach pirolizy opisali S. KELEBEK i in. (2004). Ich jądra zbudowane z metalicznego Fe pokrywały tlenki Fe; wierzchnie powłoki o grubości od 1  $\mu\text{m}$  do 2  $\mu\text{m}$  budują skorupy ferrytów cynkowych ( $ZnFe_2O_4$ ). Część kulistych agregatów jest zbudowana z krzemionki, w której zidentyfikowano Zn, Pb i Cd (fot. 10a, b, d, i). Ich skład i cechy strukturalne wskazują, że metale mogą występować w krzemianowej matrycy, podobnie jak w agregatach opisanych przez P. ADAMO i in. (1996). Cząsteczki emitowane przez huty w atmosferze ulegają bardzo szybkim zmianom. M. CHOËL i in. (2006) wykazali, że proces ten trwa zaledwie kilka minut. W środowisku glebowym składniki te nadal są aktywne i ulegają dalszym przemianom chemicznym. Kierunki tych przemian prowadzą do powstania na ich powierzchni powłok zbudowanych z tlenków żelaza, węglanów ołowiu lub cynku (fot. 9g—i, 10b, e). Minerale budujące zewnętrzne części sferul są trwałe, dlatego metalonośne formy kuliste mogą przetrwać w środowisku glebowym

przez długi czas. Kuliste, metalonośne formy szczególnie często były identyfikowane na terenach w odległości do 2,5 km od huty i składowisk pohanicznych. Duże, metalonośne formy kuliste masowo występują jedynie w glebach wokół huty w Bukownie (fot. 3d, e, 8e), co dowodzi, że ma ona wpływ na zanieczyszczenie środowiska takimi pierwiastkami, jak: Zn, Pb, Fe, Cd, As. W dalszej odległości od huty spotykane są głównie małe ( $< 5 \mu\text{m}$ ) formy kuliste. Przeważająca część (ok. 93%) badanych sferul ma średnice nieprzekraczające  $5 \mu\text{m}$  (rys. 17, fot. 3c—e). Podobne cząsteczki emitowane przez huty francuskie i belgijskie mają większe rozmiary. M.P. ISAURE i in. (2002) oceniają, że ok. 70% cząsteczek powstających w procesach hutniczych jest mniejszych od  $10 \mu\text{m}$ . Ponadto cząsteczki zawierające Zn są większe (od  $2 \mu\text{m}$  do  $20 \mu\text{m}$ ) od cząsteczek zawierających Pb ( $< 0,2 \mu\text{m}$ ). W odniesieniu do cząsteczek emitowanych przez hutę w Bukownie zależności tego typu nie rozpoznano, wręcz przeciwnie — kuliste, bogate w ołów agregaty mają często średnice znacznie większe od  $5 \mu\text{m}$  (fot. 10).

Formy kuliste i sferule są dobrym wskaźnikiem zanieczyszczenia środowiska przez emisję hutniczą. Kuliste agregaty w badanych glebach są związane głównie z emisją hutniczą, mającą miejsce w latach siedemdziesiątych i osiemdziesiątych XX wieku. W celu zweryfikowania tej tezy wykonano badania powierzchniowej warstwy gleb, na którą emisja hutnicza mogła oddziaływać dopiero w ostatnich kilku latach. Próby pobrano w obszarze dawnej kopalni odkrywkowej rud Zn-Pb „Krażek”, która została zrehabilitowana w 2001 roku. Materiał do utworzenia warstwy powierzchniowej pochodził z terenów odległych od huty. W preparatach pochodzących z rejonu „Krażka” nie stwierdzono obecności kulistych ziaren. Brak zanieczyszczeń związanych z emisją hutniczą może wynikać ze zbyt krótkiego okresu ekspozycji. Jednak bardziej prawdopodobne jest, że w ostatnich latach poziom emisji pyłów przez hutę w Bukownie jest wielokrotnie niższy w porównaniu z emisją pyłów z lat 1970—1980. Teza ta znajduje potwierdzenie w badaniach dendrologicznych populacji sosen (*Pinus silvestris*) w rejonie olkuskim, które wskazują na znacznie mniejsze negatywne oddziaływanie gazowej i pyłowej emisji zaznaczającej się od początku lat dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku (DANEK, 2007).

Badania prowadzone przez autora niniejszej monografii wykazały, że w ryzosferach występują wtórnie powstałe, bogate w metale agregaty. Krystalizacja tego typu form ma duże znaczenie dla biodostępności jonów metali ciężkich w środowisku glebowym. Ich rozpoznanie wskazuje na biochemiczny charakter przemian na granicy korzeń/ryzosfera/gleba. Zawierają one w swym składzie takie metale, jak: Zn, Pb, Cd, Mn (fot. 5j, 8j, o). Minerale metalonośne w sposób selektywny gromadzą się w najaktywniejszych częściach korzeni, np. w strefie stożka wzrostu (fot. 13a). Remobilizacja metali jest związana nie tylko z proce-

sami krystalizacji metalonośnych agregatów na korzeniach roślin (fot. 11d, e), ma także miejsce na strzępkach grzybów (fot. 11a—c) i mineralnych składnikach ryzosfer (fot. 11f i 13d, e). Częstotliwość występowania minerałów metalonośnych zwiększa się w sytuacji, gdy ryzosfery są objęte mikoryzą (rys. 15, fot. 3e, 7c). Wtórnie powstałe metalonośne agregaty często spotykane są w asocjacji ze strzępkami grzybów (fot. 11a—c). Sposób i formy ich występowania jednoznacznie wskazują, że mogły powstać w następstwie biochemicznej aktywności grzybów lub symbiotycznych bakterii. Ich powstanie może być stymulowane oddziaływaniem wydzielin korzeni roślin odpowiedzialnych za rozwój synergistycznych reakcji między roztworami glebowymi, metalonośnymi minerałami i biotycznymi wydzielinami. Efektem oddziaływania tych procesów są wtórne, bogate w metale składniki powstające na organicznych lub mineralnych składnikach ryzosfer (fot. 11a—f). Mają one formy powłok, pól lub izolowanych agregatów (fot. 11—13).

W badanych glebach najczęściej reprezentowane są bogate w Zn, Fe i Mn ziarna tlenków (fot. 4d—k, 11c) lub węglanów (fot. d, e). Manganonośne fazy zidentyfikowane na korzeniach *Dianthus cartusianorum* (fot. 11d) są bardzo podobne do biogenicznych tlenków Mn opisanych przez B. LANSONA i in. (2005) na korzeniach *Festuca rubra*. Tlenkowe agregaty powstają także w wyniku remobilizacji manganu przez bakterie z gatunku *Pseudomonas putida* (VILLALOBOS i in., 2006). Autochtoniczna mikroflora bakteryjna odgrywa istotną rolę w (bio)chemicznych przemianach siarczków Zn, Pb i Fe zgromadzonych na składowiskach w rejonie olkuskim (PACHOLEWSKA i in., 2007).

Bogate w metale ziarna i agregaty mineralne mogą gromadzić się na organicznych składnikach również w wyniku oddziaływania procesów fizycznych, takich jak: adhezja, kohezja oraz adsorpcja fizyczna. Występują w mikrospekaniach ryzodermy, wypełniają jej zagłębienia lub są uwięzione blisko jej powierzchni w sieci strzępków symbiotycznych grzybów. Niektóre metalonośne ziarna o wielkości do kilku mikronów są wbudowane w ryzoplanę (fot. 3d, f, 4i, 5a, 8e). Ich oddzielenie od organicznej tkanki korzeni często jest bardzo trudne, nawet po zastosowaniu separacji ultradźwiękami. Dlatego zawartości metali ciężkich badane w materiale roślinnym pobranym razem z korzeniami mogą być zawyżone, z uwagi na obecność submikroskopowych metalonośnych minerałów na ryzoplanie. Obserwacja ta jest bardzo ważna z punktu widzenia metod przygotowania korzeni do badań w celu określenia zawartości metali w ich suchej masie.

Duży wpływ na chemizm badanych gleb mają procesy alkalizacji, sylifikacji oraz aktywizacji siarczanów związanej z kwaśnym drenazem bogatych w siarczki odpadów. W glebach wykształconych na skałach wapiennych na korzeniach roślin powstają węglany wapnia, dla których zagłębienia ryzodermy stanowią ośrodki krystalizacji (fot. 13b). Obecność wtórnych węglanów Ca wskazuje, że ryzosfery w badanym obszarze są silnie alkalizowane, co ma korzystny wpływ

na procesy wiązania metali (Zn i Pb) w stabilnych minerałach węglanowych. W glebach wykształconych na osadach piaszczystych dochodzi do uruchomienia krzemionki i jej wtórnej krystalizacji na obumarłych fragmentach korzeni (fot. 13c) oraz innych składnikach organicznych (fot. 13f).

Zawartości metali określone dla badanych gleb są szczególnie wysokie, ponieważ odnoszą się do ich powierzchniowej warstwy i zostały wyznaczone na podstawie analizy próbek pochodzących z miejsc najbardziej narażonych na zanieczyszczenie. Koncentracje metali w glebach rejonu olkuskiego cechują się dużą zmiennością, co znajduje potwierdzenie w wysokich wartościach odchyień standardowych (tabela 11). Badania M. TRAFAS i in. (2006) dowodzą, że w rejonie Bolesławia nawet na małym obszarze (50 m × 50 m) zróżnicowanie zawartości Zn i Pb jest duże. Proste zależności, np. współczynniki korelacji ( $r$ ) między zawartościami poszczególnych metali w glebach (rys. 23), są podobne do współczynników korelacji obliczonych przez autora w rudach pierwotnych i utlenionych (CABAŁA, 1993). W powierzchniowej warstwie gleb główne metale: Zn, Pb, Cd, najczęściej występują w proporcjach 100 : 25 : 1, które odpowiadają proporcjom określonym w rudach Zn-Pb (CABAŁA, 2000b). Na tej podstawie można wnioskować, że koncentracje metali (np.: Zn, Pb, Cd, Tl) w badanych glebach są związane z takimi samymi zespołami minerałów, jakie występują w pierwotnych lub utlenionych rudach oraz powstałych w następstwie ich przeróbki odpadach poflotacyjnych.

**Tabela 16.** Średnie wskaźniki koncentracji metali w powierzchniowej warstwie gleb (od 0,0 m do 0,05 m), obliczone w stosunku do średnich zawartości tych metali w glebach z poziomu od 0,0 m do 0,2 m, oznaczonych w rejonie Sławkowa i Bukowna przez J. LISA i A. PASIECZNA (1999)

Rejon badań	Zn	Pb	Fe	Mn	Cd	Tl
Tereny pogalmanowe w Bukownie (B)	9,2	24,1	12,4	1,5	5,6	21,8
Tereny historycznej eksploatacji i przeróbki rud w Strzemieszycach i Sławkowie (G)	13,7	10,5	4,7	4,1	10,7	4,8
Obszar (C, D) od 0,2 km do 0,4 km na NE od składowisk poflotacyjnych (A)	5,5	9,6	6,1	1,3	6,4	8,0
Obszar (E) od 1,0 km do 2,5 km na NE od składowisk poflotacyjnych (A)	3,6	8,1	3,0	0,8	4,0	5,0
Obszar (F) od 2,5 km do 7,0 km na NE od składowisk poflotacyjnych (A)	0,6	1,3	1,7	0,6	0,9	4,0

W badanym rejonie poziom zawartości metali ciężkich w glebie zależy od rodzaju skał budujących podłoże oraz odległości od źródeł zanieczyszczeń. Prawidłowość tę dobrze obrazują wskaźniki koncentracji metali obliczone dla gleb pochodzących z różnych obszarów (tabela 16). Ich najwyższe wartości (13,7 dla Zn i 24,1 dla Pb) określono na terenach pogalmanowych w Bukownie i Strzemieszycach. Na terenach zlokalizowanych do 2,5 km na NE od składowisk

wskaźniki koncentracji Zn, Pb i Cd przyjmują wartości od 3 do 8,1. Znacznie niższe wartości obliczono w przypadku gleb z obszaru F (od 2,5 km do 7,0 km na NE od składowisk) (tabela 16).

Zmiany koncentracji metali w rejonach badań (rys. 10) pokazują, że maleje ona wraz z odległością od składowisk odpadów poflotacyjnych i huty cynku (rys. 21). Blisko składowisk (obszar C i D) poziom koncentracji cynku często przekracza  $10\,000\text{ mg kg}^{-1}$ , poziom koncentracji ołowiu  $5\,000\text{ mg kg}^{-1}$ , a kadmu —  $50\text{ mg kg}^{-1}$  (tabela 11). W glebach sąsiadujących ze składowiskami odpadów poflotacyjnych W. KRZAKLEWSKI i in. (2004) oznaczyli koncentracje Zn dochodzące do  $10\,638\text{ mg kg}^{-1}$ , koncentracje Pb do  $2\,696\text{ mg kg}^{-1}$  i Cd — do  $55\text{ mg kg}^{-1}$ . Rozkład zawartości metali w glebach rejonu olkuskiego jest nieregularny; nawet w dużej odległości (od 3 km do 4 km) od źródeł zanieczyszczeń zawartości Zn przekraczają  $10\,000\text{ mg kg}^{-1}$ , a Pb —  $2\,000\text{ mg kg}^{-1}$  (rys. 21). Na znaczne koncentracje metali ciężkich w antropogenicznie zmienionych glebach występujących 4 km na północny zachód od huty w Bukownie zwracają uwagę badania K. CIARKOWSKIEJ i F. GAMBUSIA (2005) (Zn — do  $7\,794\text{ mg kg}^{-1}$ , Pb — do  $2\,723\text{ mg kg}^{-1}$  i Cd — do  $106\text{ mg kg}^{-1}$ ). Podobne, wysokie zawartości Zn, Pb i Cd spotykane są w glebach wokół niektórych hut i zakładów przeróbki rud Zn-Pb, np. we Francji, na Tajwanie, w Belgii i Holandii (BUATIER i in., 2001; LEE, KAO, 2004; DEGRYSE, SMOLDERS, 2006).

Najbardziej zanieczyszczone metalami są gleby wykształcone w rejonie składowisk; zawierają one do  $72\,432\text{ mg kg}^{-1}$  cynku i do  $15\,217\text{ mg kg}^{-1}$  ołowiu (tabela 14). Badania A. ADAMCZYKA i in. (1996) także wykazały niezwykle wysokie zawartości Pb (do  $178\,000\text{ mg kg}^{-1}$ ), Zn ( $66\,500\text{ mg kg}^{-1}$ ) i Cd (od  $80\text{ mg kg}^{-1}$  do  $519\text{ mg kg}^{-1}$ ) na terenie płuczki „Józef”. W obszarach historycznej przeróbki rud na szczególną uwagę zasługują bardzo wysokie koncentracje kadmu (do  $389,9\text{ mg kg}^{-1}$ ) oraz talu (do  $73\text{ mg kg}^{-1}$ ). Metale te gromadzą się w aluwkach oraz ilastych frakcjach, które łatwo mogą być redeponowane przez wody spływu powierzchniowego lub transport eoliczny.

Zanieczyszczenie gleb jest tym większe, im dłużej są one narażone na emisję ze strony zakładów przeróbki rud, huty oraz składowisk odpadów. Jednak rozwój zanieczyszczenia gleb znajdujących się w bezpośrednim zasięgu wpływu emisji następuje bardzo szybko. W okresie kilku lat w powierzchniowej warstwie gleb dochodzi do nagromadzenia znacznych ilości cynku, ołowiu i kadmu. Potwierdzają to badania na terenach piaskowni oraz dawnej odkrywki „Krażek”. Warstwa powierzchniowa w tych obszarach została kilkanaście lub kilka lat temu zdjeta i przekształcona w wyniku prac rekultywacyjnych. Po 5 latach na rekultywowanym polu „Krażek”, w niektórych próbkach gleb, koncentracje metali były bardzo wysokie (Zn  $> 5\,000\text{ mg kg}^{-1}$ , Pb  $> 2\,000\text{ mg kg}^{-1}$  i Cd —  $44\text{ mg kg}^{-1}$ ).

Zasięg i rozkład opadu metalonośnych pyłów zależą od kierunków i siły wiatrów. W rejonie olkuskim przeważają wiatry zachodnie i południowo-za-

chodnie, ok. 24% dni w roku to okresy ciszy. Ich asymetryczny rozkład sprawia, że metalonośne cząsteczki są transportowane od składowisk i huty w kierunku północno-wschodnim i wschodnim. Metale gromadzą się w glebach występujących po dowietrznej stronie wzniesień, u ich podstawy oraz w obniżeniach morfologicznych. Wpływ na zanieczyszczenie gleby wywierają także lokalne bariery, jak np. strefa jurajskich wyniesień tworzących charakterystyczny próg morfologiczny o wysokości od 60 m do 100 m. Po jego wschodniej stronie (obszar F) zawartości metali są znacznie niższe (rys. 21). Nieliczne, izolowane, metalonośne ziarna identyfikowano w próbkach gleb pobranych 7 km od składowisk odpadów poflotacyjnych; prawdopodobnie zasięg transportu eolicznego obejmuje jeszcze większy obszar. W rejonach eksploatacji i hutnictwa rud Zn-Pb na świecie (np. Viburnum Trend, MI USA; Przybram, Czechy) stwierdzono, że zanieczyszczenia emitowane są na odległość od 6 km do 7 km (BORNSTEIN, BOLTER, 1991; RIEUWERTS, FARAGO, 1996).

W powietrzu wokół składowisk odpadów i hut średnie koncentracje metali są najwyższe. W rejonach tych M. CHOËL i in. (2006) oceniają ilość Zn zawieszonego na od  $42 \text{ ng m}^{-3}$  do  $43 \text{ ng m}^{-3}$ ; w przypadku Pb wartości te są niższe od  $17 \text{ ng m}^{-3}$  do  $25 \text{ ng m}^{-3}$ . Wielkość opadu na jednostkę powierzchni zmienia się wraz z odległością od huty. W odległości od 130 m do 500 m od huty B.G. WIXSON (1977) stwierdził opad Pb  $16,7 \text{ mg m}^{-2} \text{ dzień}^{-1}$ , natomiast w odległości od 700 m do 1 300 m —  $3,3 \text{ mg m}^{-2} \text{ dzień}^{-1}$ . W latach osiemdziesiątych ubiegłego wieku w rejonie olkuskim średni roczny poziom emisji Zn był szacowany na ok.  $1\,000 \text{ kg km}^{-2}$ , a średni roczny poziom Pb — na ok.  $200 \text{ kg km}^{-2}$  (KAPEJA i in., 1990). Po przeliczeniu szacunkowa dzienna emisja Zn wynosiła ok.  $2,7 \text{ mg m}^{-2} \text{ dzień}^{-1}$ , a Pb —  $0,5 \text{ mg m}^{-2} \text{ dzień}^{-1}$ . Najwyższa średnia emisja pyłów bogatych w Zn i Pb miała miejsce w początkach lat siedemdziesiątych XX wieku i była związana z uruchomieniem nowych kopalń oraz zakładu przerobczego rud Zn-Pb. W okresie ponad trzydziestu lat sumaryczna wielkość opadu cynku na kilometr kwadratowy mogła wynosić nawet kilkanaście ton. Tak duża emisja zaznacza się jedynie w niewielkiej części rejonu olkuskiego i dotyczy terenów najsilniej narażonych na emisję ze składowisk i huty. Przytoczone dane pozwalają zrozumieć, dlaczego w powierzchniowej warstwie gleby tak często identyfikowano metalonośne ziarna oraz oznaczano wysokie zawartości Zn, Pb, Cd i innych metali.

Znaczący wpływ na zanieczyszczenie środowiska na terenach górnictwa i hutnictwa rud mają również procesy spływu powierzchniowego. Przenikanie dużych ładunków Zn, Cd, Pb do cieków powierzchniowych i wód podziemnych w znacznej części zależy od procesów spływu powierzchniowego (JOHNSON, 1986; MARQUES i in., 2001). J. HARRISON i in. (2003) wskazali, że na terenach dawnej eksploatacji rud poziom koncentracji niektórych metali (Zn, Pb, Ag) w powierzchniowej warstwie osadów jest skorelowany z wielkością rocznych opadów deszczu. Wody spływu powierzchniowego transportują drobne frakcje

metalonośnych minerałów, które są deponowane w zapadliskach, lejach krasowych, obniżeniach morfologicznych oraz aluwiach. Przeprowadzone przez autora pracy badania potwierdzają, że gleby pochodzące z takich miejsc charakteryzują się szczególnie wysokimi koncentracjami Zn, Pb, Cd i Tl (tabela 12). Obserwacja ta jest zbieżna z wynikami badań M. VAN ALPHENA (1999), wskazującymi, że leje krasowe są naturalnymi pułapkami dla metali emitowanych przez huty.

Rozpoznanie rozkładu zawartości metali w poszczególnych frakcjach gleb dostarcza informacji, czy metalonośne minerały zostały do nich wprowadzone w wyniku eolicznej redepozycji ze składowisk lub huty, czy też są one macierzystymi składnikami skał (dolomitów kruszczośnych, odpadów pogórnicznych lub poprzeróbczych). W badanych glebach najczęściej rozkład zawartości Zn, Pb, Fe, Mn i Cd miał charakter dwubiegunowy, tzn. typowy dla gleb zanieczyszczonych w wyniku transportu eolicznego (rys. 25). Koncentracje metali w drobnoziarnistych frakcjach (< 0,045 mm) tych gleb są od 5 do 30 razy wyższe niż we frakcjach grubszych (tabela 13). Na terenach sąsiadujących ze składowiskami i zakładem przeróbczym (obszar D) znaczne ilości metali są związane także w gruboziarnistych agregatach o wielkości powyżej 0,71 mm, co wskazuje na możliwość ich eolicznego transportu na odległość kilkuset metrów (rys. 25). Według obliczeń, w najdrobniejszych frakcjach gleb olkuskich związanych jest ponad 50% Zn i Cd oraz ponad 70% Pb. D. VENDITTI i in. (2000a), badając gleby pochodzące z rejonów francuskich hut Zn-Pb, stwierdzili, że we frakcjach < 0,05 mm związanych jest ponad 60% Zn i 67% całego Pb. Odmienny rozkład zawartości metali zaobserwowano w glebach wykształconych na terenach pogalmanowych i składowiskach odpadów pogórnicznych. Metale występują w ziarnach i agregatach o różnej wielkości, dlatego krzywe określające dystrybucję metali w poszczególnych frakcjach mają przebieg podobny do horyzontalnego (rys. 26).

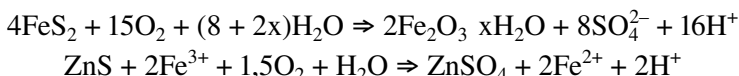
W powierzchniowej warstwie badanej gleby rozpoznano wtórnie powstałe minerały. Ich obecność dowodzi, że procesy przemian chemicznych siarczków Zn-Pb-Fe są aktywne. W środowisku glebowym zanieczyszczonym minerałami kruszczowymi w pierwszej kolejności dochodzi do utleniania pirytu i markasytu (1), któremu często towarzyszy krystalizacja siarczanów (2). Obecność kalcytu i dolomitu sprawia, że głównym produktem utlenienia sfalerytu jest węglan cynku — smitsonit (3). O wiele wolniej procesom utlenienia ulega galena (4). Na jej powierzchni powstają cienkie powłoki cerusytu, a w zaawansowanych etapach wtórnych przemian — krystaliczny cerusyt (CABAŁA, 1996b). Końcowym etapem wtórnych przemian, mających miejsce w zaawansowanych etapach utlenienia siarczków Zn, jest powstanie krzemianów Zn (5):

- 1) siarczki Fe → uwodnione siarczany Fe → wodorotlenki i tlenki Fe;
- 2) siarczki Zn-Pb-Fe + węglany Ca i Ca-Mg → siarczany Zn + siarczany Ca;
- 3) siarczki Zn + węglany Ca i Ca-Mg → siarczany Zn → węglany Zn;

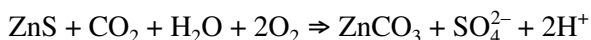


- 4) siarczki Pb + węglany Ca i Ca-Mg → siarczany Pb → węglany Pb;  
 5) siarczany Zn → węglany Zn + kwarc + glinokrzemiany →  $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  → krzemiany Zn.

Przemiany chemiczne siarczków Zn-Pb-Fe w warunkach podwyższonej wilgotności prowadzą do rozwoju kwaśnego drenażu (GARCIA-RIZO i in., 1999; CABAŁA, 2005). W zanieczyszczonych siarczkami glebach do roztworów masowo uwalniane są jony  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  oraz kwasy huminowe, fulwowe i inne. W reakcjach utlenienia siarczków ( $\text{FeS}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ) dochodzi do mobilizacji Zn i uaktywnienia jonów siarczanowych:

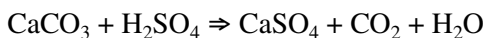


W bogatych w węglany glebach, w wyniku reakcji siarczków Zn z dwutlenkiem węgla, powstaje węglan cynku — smitsonit:



W badanych glebach rozpoznano także minrecordyt  $\text{Ca,Zn}(\text{CO}_3)_2$  (tabela 8), którego obecność wskazuje, że związany w węglanach cynk występuje nie tylko w smitsonicie  $\text{ZnCO}_3$ . W warunkach wtórnej krystalizacji w niewielkich ilościach cynk może wchodzić w strukturę innych minerałów, np.: syderytu (do 0,6%), kalcytu lub dolomitu (VENDITTI i in., 2000b). Identyfikacja innych cynkonośnych węglanów nie była możliwa na podstawie stosowanych przez autora metod.

Istotny wpływ na zmiany składu mineralnego badanych ryzosfer mają procesy krystalizacji siarczanów. Najczęściej produktami utlenienia siarczków są uwodnione siarczany Fe, które można rozpoznać nie tylko metodami fazowej analizy rentgenowskiej, ale także badaniami skaningowymi, wykonywanymi przy dużych powiększeniach (powyżej 1000×) w niskopróżniowym trybie pracy mikroskopu (fot. 4c). W warunkach niższej wilgotności siarczany Fe ulegają dehydratacji; w konsekwencji wysokouwodniony melanteryt  $\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  jest zastępowany pentahydrytami Fe lub szomolnokitem  $\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (CABAŁA, BZOWSKA, 2008). W badanych glebach w reakcji kwaśnych wód (bogatych w siarczany) z węglanami najczęściej powstają siarczany wapnia:



Siarczany Ca masowo krystalizują na korzeniach i organicznych składnikach gleb (fot. 12a—g). W zaawansowanych etapach krystalizacji na ryzopłanie tworzy się zwarta, zdehydratyzowana siarczanowa skorupa obejmująca całe korzenie (fot. 12c—e). Powstanie takich powłok może być związane z mechanizma-

mi pobierania wody przez rośliny. Kwaśne wody siarczanowe oddziałują także na inne organiczne składniki gleb. Dowodem na to jest krystalizacja gipsów w aparatach oddechowych szpilek (*Pinus silvestris*) (fot. 12f). Najwyraźniej procesy krystalizacji siarczanów zaznaczają się na terenach sąsiadujących ze współczesnymi i historycznymi składowiskami odpadów bogatych w siarczki. Masowy rozwój mineralizacji siarczanowej prowadzi do okłodowania korzeni roślin i może być jedną z przyczyn ograniczenia ich zdolności wegetacyjnej. Identyfikacja siarczanów Ca, Ca-Mg i Fe na organicznych składnikach gleb może zostać wykorzystana do rozpoznania procesów kwaśnego drenażu i geochemicznej aktywizacji siarczków. Zagadnienie to jest bardzo ważne, ponieważ na terenach pogórnicznych rozwój kwaśnego drenażu odpadów należy do głównych czynników wywierających wpływ na wzrost zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego metalami ciężkimi (MARQUES i in., 2001; ADAM, 2003). Badania J.W.C. WONGA i in. (1998) dowodzą, że przy wysokich zawartościach siarki siarczkowej rozwój kwaśnego drenażu jest nieunikniony, nawet w środowiskach bogatych w węglany. Potwierdzają to badania w rejonach składowisk odpadów poflotacyjnych (SANCHEZ i in., 1998; CABAŁA, 2005) oraz w wyrobiskach kopalń Zn-Pb (CABAŁA, BZOWSKA, 2008). Submikroskopowej wielkości kongregacje gipsowe występują także na terenach zanieczyszczonych przez huty przetwarzające siarczkowe koncentraty miedziowe (WEBER, 1995).

Cynk identyfikowano w agregatach zbudowanych z glinokrzemianów (fot. 3c, 4b) i tlenków Fe (fot. 4i—k, 5i, 6b, c). Wyjątkowo wysokie koncentracje cynku zaobserwowano w tlenkach Fe oraz tlenkach Fe-Mn; dochodzą one do kilku procent, dlatego piki Zn wyraźnie zaznaczają się w widmach EDS (fot. 4g—k). Obserwacja ta jest zbieżna z wynikami badań S. VAN ROYA i in. (2006) wykonanymi w rejonie Tarnowskich Gór, które zwracają uwagę, że ponad 60% cynku jest związanych w trudno rozpuszczalnych tlenkach Fe-Mn. Także M.D. BUATIER i in. (2001) wskazują na fakt, że cynk w glebach zanieczyszczonych przez hutnictwo Zn-Pb gromadzi się w minerałach ilastych, głównie w smektytach. Duże znaczenie w remobilizacji cynku mogą mieć procesy sorpcji, ponieważ metal ten jest intensywnie sorbowany przez amorficzne tlenki Mn i Fe-Mn (DIATTA, KOCIAŁKOWSKI, 1998) oraz wodorotlenki żelaza (ISAURE i in., 2002).

W środowiskach zanieczyszczonych metalami ciężkimi znaczącą rolę w migracji cynku odgrywają procesy wiązania tego metalu w krzemianach (ISAURE, i in., 2002). Kwarc i bezpostaciowa krzemionka występująca w glebach dostarczają wystarczającej ilości rozpuszczonej  $\text{SiO}_2$ , która może wiązać Zn (MANCEAU i in., 2000). Cynk związany w fazach krzemianowych cechuje się bardzo niską mobilnością. Dlatego aktywizacja krzemionki odgrywa ważną rolę w procesach geochemicznej stabilizacji cynku. W badanej glebie na terenach pogalmanowych identyfikowano charakterystyczne, igiełkowe, drobnokrystaliczne skupienia krzemianów Zn (fot. 7g, 13f). Wtórna krzemionka oraz krzemiany Zn

zostały także rozpoznane w sąsiedztwie składowisk odpadów poflotacyjnych i popłuczkowych. Przeprowadzone przez autora niniejszej pracy badania wskazują, że w glebach powstałych z utworów piaszczystych i węglanowo-piaszczystych krzemionka jest uruchamiana. Jej submikroskopowe, rozproszone formy krystalizują na obumarłych korzeniach roślin (fot. 13c). Morfologia niektórych ziaren kwarcu wskazuje, że na ich powierzchni wyraźnie zaznaczają się ślady rozpuszczania (fot. 13d, e).

Ołów cechuje się stosunkowo niską aktywnością w środowisku glebowym, jony kompleksowe  $\text{PbOH}^+$  i  $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$  oraz kationy  $\text{Pb}^{2+}$  są silnie wiązane przez tlenki Fe-Mn i materię organiczną. W obecności jonów węglanowych powstaje trwały węglan cerusyt, a w reakcji z jonami fosforanowymi może krystalizować piromorfit, jednak minerał ten nie został zidentyfikowany w badanych glebach.

W rejonie olkuskim na powierzchni występują odpady pogórnice związane z górnictwem rud Pb-Ag oraz Zn-Pb. Charakteryzują się one podwyższonymi zawartościami cynku, ołowiu i żelaza, jednak metale te występują głównie w stabilnych minerałach węglanowych i tlenkach, dlatego nie stanowią dużego zagrożenia dla środowiska. Inny charakter mają odpady powstałe w procesach przeróbki rud prowadzonej w końcu XIX i na początku XX wieku. Badania wykonane na unikatowym składowisku „Józef” w Pomorzanach pokazały, że powstałe prawie sto lat temu odpady nadal cechują się niezwykle dużą aktywnością geochemiczną. Charakteryzuje je niskie pH (od 2,5 do 3,9) i wysokie przewodnictwo elektryczne (od 2 900  $\mu\text{S}/\text{cm}$  do 3 200  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). Wieloletnie oddziaływanie czynników klimatycznych i procesów glebotwórczych doprowadziły do rozwoju utlenienia, kwaśnego drenażu i dedolomityzacji składników mineralnych. Znaczna miąższość odpadów i duży udział siarczków Zn-Pb-Fe występujących na terenach dawnych składowisk powodują, że mimo długiego okresu przemian, nadal w powierzchniowej warstwie licznie reprezentowane są relikty siarczków Zn-Pb (fot. 4a, 5c, e). Część siarczków Zn-Pb-Fe uległa przeobrażeniu w stabilne tlenki lub węglany (fot. 4g, h, k, 5g, 6h, i). Badane odpady cechują się deficytem węglanów, które w warunkach kwaśnego drenażu uległy rozpuszczeniu i odprowadzeniu poza składowisko, a część jonów  $\text{Ca}^{2+}$  została związana w siarczanach wapnia. Rozwój utlenienia galeny w warunkach deficytu węglanów prowadzi do uruchomienia ołowiu. Wobec braku jonów węglanowych jony metali, np.  $\text{Pb}^{2+}$ , są wiązane w nietrwałych siarczanach, anglezycie i plumbojarosycie, a  $\text{Fe}^{3+}$  — w penta- i heksahydratach oraz jarosytach (tabela 7). Występowanie niestabilnych siarczanów Pb zwiększa ryzyko zanieczyszczenia gleb ołowiem. L. FANFANI i in. (1997) wskazują, że główną przyczyną wzrostu aktywności jonów ołowiu na składowiskach odpadów jest krystalizacja siarczanów Pb, np. anglezytu. Wtórne metalonośne minerały powstają masowo i są reprezentowane w następujących zespołach paragenetycznych: galena-sfaleryt-smitsonit-getyt, galena-cerusyt-getyt, galena-anglezyt-plumbojarosyt-gips, jarosyt-getyt-gips. Badania przeprowadzone w rejonie płuczki „Józef” potwierdzają,

że jednym z najważniejszych czynników zwiększających aktywność metali w środowisku jest skład mineralny, w szczególności zaś — obecność nietrwałych siarczanów Pb, Zn i Fe oraz podatnych na utlenienie siarczków Zn-Pb-Fe. Zróżnicowanie cech fizycznych odpadów oraz otaczających je utworów triasu i plejstocenijskich piasków jest tak duże, że z powodzeniem można je badać za pomocą nowoczesnych metod geoelektrycznych (CABAŁA i in., 2007; CABAŁA i in., 2008).

Tak wysokie koncentracje metali tolerowane są przez niektóre rośliny (np.: *Dianthus carthusianorum*, *Cardaminopsis arenosa*, *Armeria maritima*) stopniowo zasiedlające obszar historycznego składowiska (fot. 2c). Duża aktywność chemiczna odpadów ogranicza jednak rozwój roślinności i limituje rozwój procesów glebotwórczych. Inicjalne profile glebowe powstają jedynie na odpadach zasobnych w węglany. Dlatego bogate w węglany odpady pogórnice z innych rejonów dawnej eksploatacji rud, np. w Strzemieszycach („Kawa”) i Sławkowie („Kozioł”), szybko zostały zasiedlone przez zróżnicowane zespoły roślin (fot. 1b).

Wysoka (bio)geochemiczna aktywność odpadów zdeponowanych w miejscach historycznej przeróbki rud uzasadnia konieczność kontynuacji badań środowiskowych. Będą one pomocne w projektowaniu prac rewitalizacyjnych, mających na celu zmniejszenie ładunków jonów metali ciężkich transferowanych do środowiska. Prace rekultywacyjne powinny prowadzić do zwiększenia odporności gleb, co umożliwi ich lepszą fitostabilizację na drodze spontanicznej sukcesji roślin, opartej na lokalnych bankach nasion. Wysokie zawartości Zn i Pb skłaniają do podjęcia badań nad możliwością powtórnej przeróbki tych odpadów z zastosowaniem nowoczesnych metod hutniczych lub hydrometalurgicznych.

Bardzo wysokie zawartości Zn, Pb i Cd w powierzchniowej warstwie gleb (od 0,0 m do 0,05 m) mają duży wpływ na średnie zawartości metali w glebach, które dla standardowych oznaczeń są pobierane z głębokości od 0,0 m do 0,3 m. W rejonach eksploatacji rud Zn-Pb poziom koncentracji Zn, Pb i Cd bardzo często znacznie przekracza dopuszczalne normy określone przez prawodawstwo niemieckie, holenderskie i polskie (tabela 17).

J. LIS i A. PASIECZNA (1999) podają, że w rejonie Bolesławia obszary o IV lub wyższym stopniu zanieczyszczenia (wg IUNG w Puławach, KABATA-PENDIAS i in., 1995) kadmem zajmują 43,6% powierzchni, cynkiem — 25,2%, a ołowiem — 9,7% powierzchni. Poziom koncentracji cynku dla 40% prób pochodzących z obszarów badań (rys. 10) był wyższy niż maksymalne zawartości określone przez A. KABATĘ-PENDIAS i in. (1995) (tabela 17). W przypadku ołowiu i kadmu wartości te były przekroczone odpowiednio dla 9% i 57% prób. W świetle przepisów prawa wielu państw UE na terenach o tak wysokim poziomie koncentracji metali ciężkich konieczne jest przeprowadzenie prac remediacyjnych, mających na celu obniżenie ich zawartości lub ograniczenie transferu

**Tabela 17.** Dopuszczalne zawartości Zn, Pb i Cd w glebach [mg kg<sup>-1</sup>]

Metal	Niemcy a	Holandia b		Polska c			Polska d		
	L	MV	IV	A	B	C	0	II	IV
Zn	200	430	720	100	300	1 000	50—100	300—1 000	3 000—8 000
Pb	150	308	530	50	100	600	30—70	100—500	2 500—7 000
Cd	1,5	6,4	12	1	4	15	0,3—1,0	2—5	5—20

a — Bundes-Bodenschutzgesetz — BbodSchG, 1998, Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung 1999; L — gleby ilaste; b — Circular on Target Values IPC 625. Netherlands Ministry of Housing Dept. of Soil Protection. Netherlands Ministry of Housing Dept. of Soil Protection; MV — interwencyjna wartość średnia, IV — maksymalna wartość dopuszczalna; c — Dz.U. 2002, nr 165, poz. 1359; A — obszary przyrody chronionej, B — użytki rolne, grunty leśne i zabudowane, C — tereny przemysłowe, komunikacyjne i użytki kopalne (wartości dla powierzchniowej warstwy); d — KABATA-PENDIAS i in., 1995; 0, I, II, III, IV, > IV — poziomy zanieczyszczeń; 0 — tło naturalne, II — słabo zanieczyszczone, IV — mocno zanieczyszczone.

do wód oraz gleb. Rozpoznanie aktywności geochemicznej metalonośnych faz, które występują w powierzchniowej warstwie gleb, jest bardzo ważne dla oceny zdolności metali do migracji, a tym samym pozwala określić rzeczywiste zagrożenie związane z zanieczyszczeniem metalami. Środowiskowe znaczenie tych problemów znalazło odzwierciedlenie w prawodawstwie UE i przepisach dotyczących utworzenia Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń (Rozporządzenie WE 2006, nr 166).

Odpady i zanieczyszczone nimi gleby stanowią swoisty rezerwuar metali ciężkich, które w zmieniających się w czasie warunkach środowiskowych mogą zostać uruchomione do roztworów glebowych, wód i układów biotycznych.

## 7. Wnioski

1. Wysoki poziom koncentracji metali ciężkich w powierzchniowej warstwie gleby w rejonie olkuskim jest związany z występowaniem minerałów metalonośnych, których nagromadzenia zależą od wielu naturalnych i antropogenicznych czynników. Do najważniejszych z nich należą:
  - eoliczna redepozycja minerałów Zn-Pb-Fe z nadpoziomowych składowisk odpadów poflotacyjnych i pohanitniczych;
  - emisja przez hutę cynku pyłów bogatych w metale i metaloidy;
  - historyczne górnictwo i związana z nim przeróbka rud Ag-Pb oraz Zn-Pb, odpowiedzialne za zdeponowanie na powierzchni odpadów bogatych w Zn, Pb, Cd, Tl i inne metale;
  - budowa geologiczna i erozja płytko zalegających rudonośnych utworów triasu;
  - wysoka emisja pyłów przemysłowych z Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego.
2. Poziom koncentracji metali w powierzchniowej warstwie gleby oraz wielkość ziaren mineralnych zawierających w swym składzie Zn, Pb, Cd, Fe, Mn są skorelowane z odległością od źródeł emisji zanieczyszczeń.
3. Minerale metalonośne są reprezentowane przez węglany Zn i Pb, siarczki Fe-Zn-Pb, tlenki Fe i nietrwałe siarczany Fe, Zn, Pb. Najczęściej mają submikroskopowe rozmiary (do 20  $\mu\text{m}$ ) oraz formy nieregularnych ziaren i agregatów, których cechy morfologiczne wskazują, że uległy procesom wietrzenia w etapie hipergenezy. Paragenezy minerałów kruszcowych rozpoznane w glebach rejonu olkuskiego są identyczne z tymi, które występują w pierwotnych złożach Zn-Pb. Obecne są proste siarczki: sfaleryt-galena-markasyt-piryty, typowe dla rud Zn-Pb w złożach MVT. W powierzchniowej warstwie gleby kierunki przemian chemicznych siarczków są podobne jak w pierwotnych rudach Zn-Pb. Wśród minerałów Zn-Pb-Fe występujących

w glebach przeważa smitsonit, cerusyt oraz tlenki i wodorotlenki Fe. W rejonie historycznych i współczesnych składowisk procesy utlenienia siarczaków bardzo wyraźnie zaznaczają się krystalizacją siarczanów Ca i Fe na korzeniach roślin.

4. Emisja z huty cynku zaznacza się w powierzchniowej warstwie gleby obecnością kulistych submikroskopowych ziaren wzbogaconych w Zn, Pb, Fe, Cd i As; mają one skomplikowaną budowę oraz zróżnicowany skład mineralny. Wyniki badań submikroskopowych wskazują, że od lat dziewięćdziesiątych XX wieku wpływ emisji hutniczej jest znacznie mniejszy niż w latach 1970—1990.
5. Metody skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) umożliwiają szybkie i łatwe rozpoznanie poszczególnych grup minerałów metalonośnych występujących w glebie. Szczególnie dobre wyniki uzyskuje się dla ziaren występujących na epidermie korzeni lub innym materiale organicznym (np. strzępkach grzybów, glonach). Badania SEM prowadzone w niskopróżniowym (0,3 Torr) trybie pracy umożliwiają rozpoznanie składników wzbogaconych w: Zn, Pb, Cd, Fe i Mn; identyfikacja Tl nie jest możliwa na podstawie analizy widm EDS.
6. Submikroskopowe badania epidermy korzeni i drobnoziarnistych frakcji gleb wskazują, że częstotliwość występowania minerałów metalonośnych jest bardzo duża. W badanych ryzosferach identyfikowano ziarna, których formy i skład chemiczny są odmienne od minerałów spotykanych w pierwotnych i utlenionych rudach Zn-Pb. Na korzeniach roślin i strzępkach grzybów występują wtórne polewy, powłoki i naskorupienia, zbudowane z metalonośnych minerałów powstałych w wyniku biochemicznego oddziaływania biotycznych składników gleb oraz bogatych w metale rozworów i minerałów. Ich powstanie może być związane z obronnymi reakcjami roślin na wysokie stężenia metali ciężkich.
7. Ryzosfery, głównie zaś objęte mikoryzą korzenie roślin (np.: *Armeria maritima*, *Viola tricolor*, *Festuca ovina*, *Dactylis glomerata*, *Cardaminopsis arenosa*), cechuje większa częstotliwość występowania minerałów metalonośnych aniżeli ryzosfery nieobjęte mikoryzą. Migracja metali w ryzosferach jest modyfikowana przez procesy biochemiczne, które mogą wywierać wpływ na transfer metali do układów biotycznych.
8. Przeważająca część metalonośnych minerałów nagromadzonych w glebach stanowi swoisty rezerwuar metali ciężkich potencjalnie zagrażających środowisku. Najczęściej są one związane w stabilnych, trudno rozpuszczalnych minerałach, dlatego możliwość przenikania jonów metali do wód podziemnych, roztworów glebowych oraz łańcuchów troficznych jest ograniczona i zachodzi bardzo wolno.

## Literatura

- ADAM K., 2003: *Solid wastes management i sulphide mines: from waste characterisation to safe closure of disposal sites*. Minerals & Energy, 18 (4): 25—35.
- ADAMCZYK A., HAŁADUS A. i in., 1996: *Opinia hydrogeologiczna dotycząca wpływu odpadów popłuczkowych (Płuczka „Józef”) na jakość wód podziemnych*. Kraków, AGH [niepubl.].
- ADAMO P., DUDKA S., WILSON M.J., MCHARDY W.J., 1996: *Chemical and mineralogical forms of Cu and Ni in contaminated soils from the Sudbury mining and smelting region, Canada*. Environmental Pollution, 91 (1): 11—19.
- APPLETON J.D., FUGE R., MCCALL G.J.H. (eds.), 1996: *Environmental geochemistry and health with special reference to developing countries*. Geological Society Special Publication, 113: 264.
- APPLETON J., LEE K.M., SAWICKA-KAPUSTA K., DAMEK M., COOK M., 2000: *The heavy metal content of the teeth of the bank vole (Clethrionomys glareolus) as an exposure marker of environmental pollution in Poland*. Environmental Pollution, 110: 441—449.
- APRIL R., KELLER D., 1990: *Mineralogy of the rhizosphere in forest soils of the eastern United States*. Biogeochemistry, 9: 1—18.
- BAKER A.J.M., 1981: *Accumulators and excluders-strategies in the response of plants to heavy metals*. Journal of Plant Nutrition, 3 (1—4): 643—654.
- BARBER S.A., 1995: *Soil nutrient bioavailability: a mechanistic approach*. 2nd edn. New York, John Wiley & Sons.
- BAYLISS P., 1989: *Crystal chemistry and crystallography of some minerals within the pyrite group*. American Mineralogist, 74: 1168—1176.
- BLOOMFIELD C., 1981: *The translocation of metals in soils*. In: *The chemistry of soil processes*. Eds. D.J. GREENLAND, M.H.B. HAYES. Chichester, John Wiley & Sons Ltd.
- BONI M., LARGE D., 2003: *Nonsulfide Zinc Mineralization in Europe: An Overview*. Economic Geology, 98 (4): 715—729.



- BORNSTEIN R.E., BOLTER E., 1991: *Long-term effects of lead smelting in soils*. In: *Trace substances in environmental health XXV, Gradient Corporation*. Ed. B.D. BECK. Cambridge, Mass., United-States, 25: 71—83.
- BOWEN G.D., 1961: *The toxicity of legume seed diffusates toward rhizobia and other bacteria*. *Plant Soil*, 15: 155—165.
- BOWEN H.J.M., 1979: *Environmental chemistry of the elements*. London, Academic Press: 269.
- BREWSTER I., 1995: *Heavy metal contamination of soil around the lead and zinc smelter at Miasteczko Śląskie, Poland*. MSc thesis, University of London, U.K.
- BUATIER M.D., SOBANSKA S., ELSASS F., 2001: *TEM-EDX investigation on Zn and Pb-contaminated soils*. *Applied Geochemistry*, 16: 1165—1177.
- BUKOWY S., 1974: *Monoklina śląsko-krakowska i zapadlisko górnośląskie*. W: *Budowa geologiczna Polski*. T. 4. Warszawa, Wydawnictwa Geologiczne.
- Bundes-Bodenschutzgesetz — BbodSchG. In: *Bundesgesetzblatt 1998*. Teil 1, Nr. 16 vom 24.03.1998, S. 502, ff, ISSN 0341-1095, 'Bundesanzeiger' Verlagsgesellschaft mbH, <http://www.bundesanzeiger.de>
- Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung, *Bundesgesetzblatt 1999* Teil 1, vom 17.07.1999, S. 1554 ff, 'Bundesanzeiger' Verlagsgesellschaft mbH.
- CABALA J., 2000a: *Prospects for Zn-Pb ore mining in Poland with regard to ore quality in discovered deposits*. In: *Mine Planning and Equipment Selection 2000*. Balkema: 177—182.
- CABALA J., 2001: *Development of oxidation in Zn-Pb deposits in Olkusz area*. In: *Mineral Deposits at the Beginning of the 21st century*. Ed. A. PIETRZYŃSKI. Balkema: 121—124.
- CABALA J., TEPER L., 2007: *Metalliferous constituents of rhizosphere soils contaminated by Zn-Pb mining in southern Poland*. *Water, Air, and Soil Pollution*, 178 (1—4): 351—362.
- CABALA J., TEPER E., TEPER L., MAŁKOWSKI E., ROSTAŃSKI A., 2004a: *Mineral composition in rhizosphere of plants grown in the vicinity of a Zn-Pb ore flotation tailings pond. Preliminary Study*. *Acta Biologica Cracoviensia, ser. Botanica*, 46: 65—74.
- CABALA J., TEPER E., TEPER L., 2004b: *Mine-waste impact on soils in the Olkusz Zn-Pb ore district (Poland)*. In: *Mine Planning and Equipment Selection 2004*. Balkema: 755—760.
- CABALA J., ŻOGAŁA B., DUBIEL R., 2008: *Geochemical and geophysical study of historical Zn-Pb ore processing waste dump areas (Southern Poland)*. *Polish Journal Environmental Study*, 17 (5): 693—700.
- CABAŁA J., 1987: *Występowanie rud utlenionych Zn-Pb w kopalni Olkusz*. *Rudy i Metale Nieżelazne*, 2: 74—78.
- CABAŁA J., 1990: *Występowanie okruszcowania Zn-Pb w rejonie wypiętrzonych utworów paleozoicznych na SW od Zawiercia*. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, ser. Górnictwo*, 190: 211—224.
- CABAŁA J., 1993: *Wpływ czynników epigenetyczno-wietrzeniowych na charakter mineralizacji cynkowo-ołowiowej w rejonie olkusko-zawierciańskim*. Praca doktorska. Sosnowiec, Wydział Nauk o Ziemi UŚ.

- CABAŁA J., 1995: *Structural characteristics of tectonic horsts and grabens in the area of zinc and lead ore occurrence near Olkusz*. In: *Mechanics of Jointed and Faulted Rock*. Ed. H.P. ROSSMANITH. Rotterdam, Balkema: 335—340.
- CABAŁA J., 1996a: *Koncentracje pierwiastków śladowych w rudach Zn-Pb i możliwość przechodzenia ich do odpadów*. Prace Naukowe GIG, ser. Konferencje, 13: 17—32.
- CABAŁA J., 1996b: *Występowanie cerusytu i stopień utlenienia siarczków ołowiu w rudach Zn-Pb rejonu olkuszko-zawierciańskiego*. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, ser. Górnictwo, 230: 223—242.
- CABAŁA J., 1996c: *Active mode of tectonic deformation of Silesian-Cracovian Zn-Pb ore mine area*. In: *Tectonophisic of Mining Areas*. Katowice, Uniwersytet Śląski: 65—78.
- CABAŁA J. 1998a: *Zmienność zawartości krzemionki i minerałów ilastych w rudach cynkowo-ołowiowych rejonu olkuszko-zawierciańskiego*. W: *Problemy geologii w ekologii i górnictwie podziemnym*. Prace Naukowe GIG, 24: 121—130.
- CABAŁA J. 1998b: *Uwagi o zmienności niektórych parametrów rud Zn-Pb występujących w perspektywicznych obszarach złożowych rejonu olkuskiego*. W: *Wykorzystanie zasobów złóż kopalin użytecznych — Wpływ zmian modelu gospodarczego na gospodarkę zasobami złóż*. Nr 3. Kraków, PAN, MOŚZNiL, AGH: 181—188.
- Cabała J., 2000b: *Jakość oraz wtórne zmiany chemizmu rud Zn-Pb w olkuskim rejonie złożowym*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, 6, 1: 117—141.
- CABAŁA J., 2002: *Geological structure and physical features of rock mass in Zawiercie Zn-Pb ore region*. Publication of Institute Geophysics PAN, Monographic Volume M-24: 195—203.
- CABAŁA J., 2003: *Występowanie minerałów kruszczowych w glebach obszarów sąsiadujących ze składowiskami odpadów poflotacyjnych rud Zn-Pb*. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, ser. Górnictwo, 256: 43—50.
- CABAŁA J., 2005: *Kwaśny drenaż odpadów poflotacyjnych rud Zn-Pb; zmiany składu mineralnego w strefach ryzosferowych rozwiniętych na składowiskach*. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, ser. Górnictwo, 267: 63—70.
- CABAŁA J., BZOWSKA G., 2008: *Sulphates speleothem from Pomorzany Zn-Pb ore mine (Southern Poland)*. Kras i Speleologia, 12 (21): 59—76.
- CABAŁA J., IDZIAK A., KONDRACKA M., KLECZKA M., 2007: *Fizykochemiczne własności odpadów występujących w obszarach historycznej przeróbki rud Zn-Pb*. Kwartalnik GIG, Wyd. Spec. 3: 141—152.
- CABAŁA J., KONSTANTYNOWICZ E., 1999: *Charakterystyka śląsko-krakowskich złóż cynku i ołowiu oraz perspektywy eksploatacji tych rud*. W: *Perspektywy geologii złożowej i ekonomicznej w Polsce*. Katowice, Uniwersytet Śląski: 76—98.
- CABAŁA J., SUTKOWSKA K., 2006: *Wpływ dawnej eksploatacji i przeróbki rud Zn-Pb na skład mineralny gleb industrialnych, rejon Olkusza i Jaworzna*. Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej, ser. *Studia i Materiały*, 32: 13—22.
- CAPPUYNS V., SWENNEN R., DEVIVIER A., 2006a: *Dredged river sediments: potential chemical time bombs? A case study*. Water, Air and Soil Pollution, 171: 49—66.
- CAPPUYNS V., SWENNEN R., VANDAMME A., NICLAES M., 2006b: *Environmental impact of the former Pb-Zn mining and smelting in East Belgium*. Journal of Geochemical Exploration, 88 (1—3): 6—9.
- CHAMPION W., 1738: *Process to extract zinc from calamine in a vertical retort style smelter*. British Patents 564.

- CHLOPECKA A., 1996: *Assessment of form of Cd, Zn and Pb in contaminated calcareous and gleyed soils in Southwest Poland*. The Science of the Total Environment, 188: 253—262.
- CHLOPECKA A., BACON J.R., WILSON M.J., KAY J., 1996: *Forms of cadmium, lead, and zinc in contaminated soils from southwest Poland*. Journal Environmental Quality, 25: 69—79.
- CHOËL M., DEBOUDT K., FLAMENT P., LECORNET G., PERDRIX E., SOBANSKA S., 2006: *Fast evolution of tropospheric Pb- and Zn-rich particles in the vicinity of a lead smelter*. Atmospheric Environment, 40: 4439—4449.
- CIARKOWSKA K., GAMBUŚ F., 2005: *Micromorphometric characteristics of upper layers of soils contaminated by heavy metals in the vicinity of a zinc and lead ore plant*. Polish Journal of Environmental Studies, 14 (4): 417—421.
- Circular on Target Values and Intervention for Soil Remediation: BDO/1999226863. Netherlands Ministry of Housing Dept. of Soil Protection IPC 625.
- COURCHESNE F., GOBRAN G.R., 1997: *Mineralogical variations of bulk and rhizosphere soils from a Norway spruce stand*. Soil Science Society of America Journal, 61 (4): 1245—1249.
- CURL E.A., TRUELOWE B., 1986: *The Rhizosphere*. Berlin, Springer-Verlag.
- DAHMANI-MULLER H., VAN OORT F., GELIE B., BALABANE M., 2000: *Strategies of heavy metal uptake by three plant species growing near a metal smelter*. Environmental Pollution, 109: 231—238.
- DAMEK-POPRAWA M., SAWICKA-KAPUSTA K., 2003: *Damage to the liver, kidney, and testis with reference to burden of heavy metals in yellow-necked mice from areas around steelworks and zinc smelters in Poland*. Toxicology, 186: 1—10.
- DANEK M., 2007: *The Influence of Industry on Scots Pine Stands in the Southeastern Part of the Silesia-Krakow Upland (Poland) on the Basis of Dendrochronological Analysis*. Water, Air and Soil Pollution, 185 (1—4): 265—277.
- DEGRYSE F., BUEKERS J., SMOLDERS E., 2004: *Radio-labile cadmium and zinc in soils as affected by pH and source of contamination*. European Journal of Soil Science, 55: 113—121.
- DEGRYSE F., SMOLDERS E., 2006: *Mobility of Cd and Zn in polluted and unpolluted Spodosols*. European Journal of Soil Science, 57: 122—133.
- DEORE S., NAVROTSKY A., 2006: *Oxide melt solution calorimetry of sulfides: Enthalpy of formation of sphalerite, galena, greenockite, and hawleyite*. American Mineralogist, 91: 400—403.
- DIATTA J., KOCIAŁKOWSKI W., 1998: *Adsorption of zinc in some selected soils*. Polish Journal of Environmental Studies, 7 (4): 195—200.
- DMOWSKI K., 2000: *Environmental Monitoring of Heavy Metals with Magpie (Pica pica) Feathers — an Example of Polish Polluted and Control Areas*. In: *Trace Elements — Their Distribution and Effects in the Environment*. Eds. B. MARKERT, K. FRISE. Amsterdam—Lausanne—New York, Elsevier: 455—477.
- DMOWSKI K., KOZAKIEWICZ A., KOZAKIEWICZ M., 2002: *Bioindykacyjne poszukiwania talu na terenach południowej Polski*. Kosmos, 51 (2): 151—163.
- DROUET C., NAVROTSKY A., 2003: *Synthesis, characterization, and thermochemistry of K-Na-H<sub>3</sub>O jarosites*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 67 (11): 2063—2076.
- DUDA R., REJL L., 1990: *Minerals of the World*. Arch Cape Press.

- DUDKA S., PIOTROWSKA M., CHLOPECKA A., WITEK T., 1995: *Trace element contamination of soils and crop plants by mining and smelting industry in southwest Poland*. Journal of Geochemical Exploration, 52: 237—250.
- „Dziennik Ustaw” 1991, nr 116, poz. 503: Rozporządzenie MOŚZNiL w sprawie klasyfikacji wód oraz warunków jakim powinny odpowiadać ścieki.
- „Dziennik Ustaw” 2002, nr 165, poz. 1359: Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi.
- ECKEL W.P., RABINOWITZ M.B., FOSTER G.D., 2001: *Discovering unrecognized lead-smelting sites by historical methods*. American Journal of Public Health, 91 (4): 625—627.
- ECKEL W.P., RABINOWITZ M.B., FOSTER G.D., 2002: *Investigation of unrecognized former secondary lead smelting sites: confirmation by historical sources and elemental ratios in soil*. Environmental Pollution, 117: 273—279.
- EREL Y., VERON A., HALICZ L., 1997: *Tracing the transport of anthropogenic Pb in the atmosphere and in soils using isotopic ratios*. Geochimica Cosmochimica Acta, 61: 4495—4505.
- ESCARRE L., LEFEBVRE C., GRUBEN W., LEBLANC M., LEPART J., RIVIERE Y., DELAY B., 2000: *Zinc and cadmium hyperaccumulation by *Thalspi caerulescens* from metalliferous and nonmetalliferous sites in the Mediterranean area: implications for phytoremediation*. New Phytologist, 145: 429—437.
- ETTLER V., MIHALJEVIC M., KOMAREK M., 2004: *ICP-MS measurements of lead isotopic ratios in soils heavily contaminated by lead smelting: tracing the sources of pollution*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 378: 311—317.
- FANFANI L., ZUDDAS P., CHESSA A., 1997: *Heavy metals speciation as tool for studying mine tailings weathering*. Journal of Geochemical Exploration, 58: 241—248.
- FIALKOWSKI W., RAINBOW P.S., 2006: *The discriminatory power of two biomonitors of trace metal bioavailabilities in freshwater streams*. Water Research, 40: 1805—1810.
- FOMINA M.A., ALEXANDER I.J., COLPAERT J.V., GADD G.M., 2005: *Solubilization of toxic metal minerals and metal tolerance of mycorrhizal fungi*. Soil Biology & Biochemistry, 37: 851—866.
- GAŁKIEWICZ T., 1983: *Prawidłowości wykształcenia śląsko-krakowskich złóż cynkowo-ołowiowych*. Prace Geologiczne [Warszawa], 125.
- GAŁKIEWICZ T., ŚLIWIŃSKI S., 1985: *Charakterystyka geologiczna śląsko-krakowskich złóż cynkowo-ołowiowych*. Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego, 53: 63—90.
- GARCIA-RIZO C., MARTINEZ-SANCHEZ J., PEREZ-SIRVENT C., 1999: *Environmental transfer of zinc in calcareous soils in zones near old mining sites with semi-aridic climate*. Chemosphere, 39 (2): 209—227.
- GEE C., RAMSEY M.H., MASKALL J., THORNTON I., 1997: *Mineralogy and weathering processes in historical smelting slags and their effect on the mobilization of lead*. Journal Geochemical Exploration, 58: 249—257.
- GEE C., RAMSEY M.H., THORNTON I., 2001: *Buffering from secondary minerals as a migration limiting factor i lead polluted soils at historical smelting sites*. Applied Geochemistry, 16: 1193—1199.
- GOBRAN G.R., CLEGG S., COURCHESNE F., 1999: *The rhizosphere and trace element acquisition in soils*. In: *Fate and transport of heavy metals in the vadose zone*. Eds. H.M. SELIM, A. ISKANDAR. Boca Raton, CRC Press: 225—250.

- GOLDSMITH J.R., GRAF D.L., WITTERS J., NORTHROP D.A., 1962: *Studies in the system  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot \text{FeCO}_3$ : (1) Phase relations; (2) A method for major element spectrochemical analyses; and (3) Composition of some ferroan dolomites*. Journal of Geology, 70: 659—688.
- GOOD J.A., 1999: *Recolonisation by Staphylinidae (Coleoptera) of old metalliferous tailings and mine soils in Ireland*. Proceeding of the Royal Irish Academy. Biology and Environment, 99B (1): 27—35.
- GÓRECKA E., 1993: *Geological setting of the Silesian-Cracow Zn-Pb deposits*. Geological Quarterly, 37: 127—146.
- GÓRECKA E., 1996: *Mineral sequence development in the Zn-Pb deposits of the Silesian-Cracow area, Poland*. Prace Instytutu Geologicznego, 154: 25—35.
- GRODZIŃSKA K., SZAREK-ŁUKASZEWSKA G., 2002: *Hałdy cynkowo-otłowiowe w okolicach Olkusza, przeszłość, terażniejszość i przyszłość*. Kosmos, 51 (2), 127—138.
- GRUSZCZYŃSKI S., TRAFAS M., ŻUŁAWSKI Cz., 1990: *Charakterystyka gleb w rejonie Olkusza*. Zeszyty Naukowe AGH, ser. *Sozologia i Sozotechnika*, 32: 113—142.
- GRZECHNIK Z., 1978: *Historia dotychczasowych poszukiwań i eksploatacji*. W: *Poszukiwanie rud cynku i ołowiu na obszarze śląsko-krakowskim*. Red. J. PAWŁOWSKA. Prace Instytutu Geologicznego, 83: 1—41.
- GULSON B., MIZON K., DAVIS J., PALMER J., VIMPANI G., 2004: *Identification of sources of lead in children in a primary zinc-lead smelter environment*. Environmental Health Perspectives, 112: 52—60.
- GZYL J., 1990: *Lead and cadmium contamination of soil and vegetables in the Upper Silesia region of Poland*. Science of the Total Environment, 96: 199—209.
- HARAŃCZYK C., 1958: *Thallium Jordanite*. Bulletin de l'Academie Polonaise des Sciences. Ser. Chimie, Géologie et Géographie, VI.
- HARAŃCZYK C., 1962: *Mineralogia kruszców śląsko-krakowskich złóż cynku i ołowiu*. Prace Geologiczne PAN [Kraków], 8: 96.
- HARAŃCZYK C., 1965: *Geochemia kruszców śląsko-krakowskich złóż rud cynku i ołowiu*. Prace Geologiczne PAN [Kraków], 5: 111.
- HARRISON J., HELINIS H., CAPRARELLI G., 2003: *Historical pollution variability from abandoned mine sites, Greater Blue Mountains World Heritage Area, New South Wales, Australia*. Environmental Geology, 43: 680—687.
- HAYNES W., 1860: *Bulk Oil Processes*. British Patent 488.
- HEANEY P.J., VEBLEN D.R., 1991: *Observations of the alpha -beta phase transition in quartz; a review of imaging and diffraction studies and some new results*. American Mineralogist, 76: 1018—1032.
- HEIJLEN W., MUCHEZ P.H., BANKS D.A., SCHNEIDER J., KUCHA H., KEPPENS E., 2003: *Carbonate-hosted Zn-Pb deposits in Upper Silesia, Poland: origin and evolution of mineralizing fluids and constraints on genetic models*. Economic Geology, 98: 911—932.
- HELIOS-RYBICKA E., 1996: *Impact of mining and metallurgical industries on the environment in Poland*. Applied Geochemistry, 11: 3—9.
- HELIOS-RYBICKA E., WILSON M.J., MCHARDY W.J., 1994: *Chemical and mineralogical forms and mobilization of copper and lead in soils from a Cu-smelting area in Poland*. Journal of Environmental Science and Health, 29 (3): 531—546.

- HILTNER L., 1904: *Über neuere Erfahrungen und Probleme auf dem Gebiet der Bodenbakteriologie und unter besonderer Berücksichtigung der Grundungung und Brache*. Arbeiten der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft, 98: 59—78.
- HINSINGER P., GOBRAN G.R., GREGORY P.J., WENZEL W.W., 2005: *Rhizosphere geometry and heterogeneity arising from root-mediated physical and chemical processes*. New Phytologist, 168: 293—303.
- HUBICKA-PTASIŃSKA M., MOCHNACKA K., SASS-GUSTKIEWICZ M., 1985: *Sukcesja mineralna w złożu rud cynku i ołowiu w kopalni Pomorzany oraz wstępna charakterystyka geochemiczna wybranych generacji siarczków*. Rocznik PTG, 53: 127—142.
- ISAURE M.P., LABOUDIGUE A., MANCEAU A., SARRET G., TIFFREAU C., TROCELLIER P., LAMBLE G., HAZEMANN J-L., CHATEIGNER D., 2002: *Quantitative Zn speciation in a contaminated dredged sediment by -PIXE, -SXRF, EXAFS spectroscopy and principal component analysis*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 66 (9): 1549—1567.
- IZA (International Zinc Association) 2005: *Zinc and Economic Growth*. In: International Lead Zinc Study Group. *The Economic and Environmental Role of Zinc*. [http://www.iza.com/zwo\\_org/Publications/PDFs/factsheet-growth.pdf](http://www.iza.com/zwo_org/Publications/PDFs/factsheet-growth.pdf), dostęp wrzesień 2006.
- JAMROZY T., RĄCZKA E., 1999: *Johann Christian Ruberg: twórca technologii produkcji cynku na ziemiach polskich*. Katowice, SITH: 130.
- JOHNSON C.A., 1986: *The regulation of trace element concentrations in river and estuarine waters contaminated with acid mine drainage: the adsorption of Cu and Zn on amorphous Fe oxyhydroxides*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 50: 2433—2438.
- JONES D.L., DARRAH P.R., KOCHIAN L.V., 1996: *Critical evaluation of organic acid mediated iron dissolution in the rhizosphere and its potential role in root iron uptake*. Plant and Soil, 180: 57—66.
- JUILLOT F., MORIN G., ILDEFONSE P., TRAINOR T.P., BENEDETTI M., GALOISY L., CALAS G., BROWN Jr. G.E., 2003: *Occurrence of Zn/Al hydrotalcite in smelter-impacted soils from northern France: Evidence from EXAFS spectroscopy and chemical extractions*. American Mineralogist, 88: 509—526.
- KABALA C., SINGH B.R., 2001: *Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter*. Journal of Environmental Quality, 30: 485—492.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H., 1992: *Trace Elements in Soil and Plants*. 2nd edn., London—Boca Raton, CRC Press: 124—350.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H., 1999: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Warszawa, PWN: 398.
- KABATA-PENDIAS A., PIOTROWSKA M., MOTOWICKA-TERELAK T., MALISZEWSKA-KORDYBACH B., FILIPIAK K., KRAKOWIAK A., PIETRUCH C., 1995: *Podstawy oceny chemicznego zanieczyszczenia gleb. Metale ciężkie, siarka i WWA*. Warszawa, Biblioteka Monitoringu Środowiska.
- KABATA-PENDIAS A., TERELAK H., PIETRUCH C., 2000: *Trace metals in potato tubers as a function of their contents in arable soils in Poland*. In: Proceedings IUPAC Symposium *Trace Elements in Food*. Warsaw, International Union of Pure and Applied Chemical Research Triangle Park, NC: 54—55.
- KAPEJA E., JANUSZ W., ZAJĄC K.P., ŻUREK R., 1990: *Stan zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego w rejonie Kombinatu Górniczo-Hutniczego „Bolesław”*. Zeszyty Naukowe AGH, ser. *Sozologia i Sozotechnika*, 32: 11—20.

- KARWOWSKI L., KOZŁOWSKI A., ROEDDER E., 1979: *Gas-liquid inclusions in minerals of zinc and lead ores from the Silesia-Cracow region*. Prace Instytutu Geologicznego, 95: 87—96.
- KAZIUK H., BEDNAREK J., ZAPAŚNIK T., 1976: *Szczegółowa mapa geologiczna Polski*. Arkusz 913, Ogrodzieniec. 1 : 50 000. Warszawa, Wydawnictwa Geologiczne.
- KELEBEK S., YÖRÜK S., DAVIS B., 2004: *Characterization of basic oxygen furnace dust and zinc removal by acid leaching*. Minerals Engineering, 17: 285—291.
- KIBITLEWSKI S., 1993: *Tectonic control of the origin of Zn-Pb deposits in the Chrzanów region*. Geological Quarterly, 37: 229—240.
- KNIGHT B., ZHAO F.J., MCGRATH S.P., SHEN Z.G., 1997: *Zinc and cadmium uptake by the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* in contaminated soils and its effects on the concentration and chemical speciation of metals in soil solution*. Plant and Soil, 197: 71—78.
- KOWALIŃSKI S., WEBER J., 1988: *A micromorphological study of a brown leached soil polluted by the copper smelter Legnica (Poland) since 1959*. Catena, 15: 303—317.
- KRZAKLEWSKI W., BARSZCZ J., MAŁEK S., KOZIOŁ K., PIETRZYKOWSKI M., 2004: *Contamination of forest soils in the vicinity of the sedimentation pond after zinc and lead ore flotation (in the region of Olkusz, southern Poland)*. Water, Air and Soil Pollution, 159: 151—164.
- KUCHA H., MARTENS A., OTTENBURGS R., DE VOS W., VIAENE W., 1996: *Primary minerals of Zn-Pb mining and metallurgical dumps and their environmental behavior at Plombières, Belgium*. Environmental Geology, 27: 1—15.
- KUCHA H., SCHROLL E., STUMPFL E.F., 2001: *Direct evidence for bacterial sulfur reduction in Bleiberg-type deposits*. In: *Mineral deposits at the beginning of the 21st century*. Ed. A. PIESTRZYŃSKI. Balkema: 149—152.
- KUCHA H., VIAENE W., 1993: *Compounds with mixed and intermediate sulfur valences as precursor of banded sulfides in carbonate-hosted Zn-Pb deposits in Belgium and Poland*. Mineralium Deposita, 28: 13—21.
- KULCZYCKA J., MITCHELL A., 2004: *A comparison of European zinc production costs: from production to waste management*. Engineering & Mining Journal, 205 (10): 31—33.
- KUREK S., 1993: *Problems of modeling of Zn-Pb ores of the Mississippi Valley-type in the sediments of Younger Paleozoic*. Kwartalnik Geologiczny, 37: 147—155.
- KUREK S., PASZKOWSKI M., PREIDL M., 1991. *Szczegółowa mapa geologiczna Polski*. Arkusz 944, Jaworzno. 1 : 50 000. Warszawa, Państwowy Instytut Geologiczny.
- KUREK S., PREIDL M., 1990: *Szczegółowa mapa geologiczna Polski*. Arkusz 945, Olkusz. 1 : 50 000. Warszawa, Państwowy Instytut Geologiczny.
- LANSON B., MANCEAU A., MARCUS M., JAILLARD B., HINSINGER P., NITSCHÉ S., BARONNET A., 2005: *Immobilisation du zinc dans la rhizosphère de végétaux métal-to-lérants. Caractérisation structurale des phases nano-cristallines néoformées*. In: *Proceedings Conference ECCO. Modélisation et Risques environnementaux*, <http://www.insu.cnrs.fr/f668doc.resume-projet-scientifique.doc>, dostep maj 2007.
- LEACH D.L., SANGSTER D.F., 1993: *Mississippi Valley-type lead-zinc deposits*. In: *Mineral Deposit Modeling*. Eds. R.V. KIRKHAM, W.D. SINCLAIR, R.I. THORP, J.M. DUKE. Geological Association of Canada Special Paper, 40: 289—314.

- LEACH D.L., VIETS J.G., POWELL J.W., 1996a: *Textures of ores from the Silesian-Cracow zinc-lead deposits, Poland: Clues to the ore-forming environment*. Prace Instytutu Geologicznego, 154: 37—50.
- LEACH D.L., VIETS J.G., KOZŁOWSKI A., KIBITLEWSKI S., 1996b: *Geology, geochemistry, and genesis of the Silesia-Cracow zinc-lead district, southern Poland*. Society of Economic Geologists, Special Publication, 4: 171—181.
- LEE Ch.-S., KAO M.-M., 2004: *Distribution of forms of heavy metals in soils contaminated by metallurgical smelter emissions*. Journal of Environmental Science and Health. Part A, 39 (3): 577—585.
- LI X., THORNTON I., 2001: *Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities*. Applied Geochemistry, 16: 1693—1706.
- LIS J., PASIECZNA A., 1997: *Anomalie geochemiczne Pb-Zn-Cd w glebach na Górnym Śląsku*. Przegląd Geologiczny, 2 (45): 182—189.
- LIS J., PASIECZNA A., 1999: *Szczegółowa mapa geochemiczna Górnego Śląska 1 : 25 000. Promocyjny arkusz Sławków*. Warszawa, Państwowy Instytut Geologiczny.
- LIS J., PASIECZNA A., KARBOWSKA B., ZEMBRZUSKI W., LUKASZEWSKI Z., 2003: *Thallium in soil and stream sediments of a Zn + Pb mining and smelting area*. Environmental Science & Technology, 37: 4569—4572.
- LIU Z.P., 2003: *Lead poisoning combined with cadmium in sheep and horses in the vicinity of non-ferrous metal smelters*. The Science of the Total Environment, 309: 117—126.
- LOCK K., JANSSENS F., JANSSEN C.R., 2003: *Effects of metal contamination on the activity and diversity of springtails in an ancient Pb-Zn mining area at Plombiers, Belgium*. European Journal of Soil Biology, 39: 25—29.
- LOUREIRO S., SANTOS C., PINTO G., COSTA A., MONTEIRO M., NOGUEIRA A.J.A., SOARES A.M.V.M., 2006: *Toxicity assessment of two soils from Jales Mine (Portugal) using plants: growth and biochemical parameters*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 50: 182—190.
- LUO Y.M., CHRISTIE P., BAKER A.J.M., 2000: *Soil solution Zn and pH dynamics in non-rhizosphere soil and in the rhizosphere of *Thlaspi caerulescens* grown in a Zn/Cd contaminated soil*. Chemosphere, 41: 161—164.
- ŁASZCZYCA P., AUGUSTYNIAK M., BABCZYŃSKA A., BEDNARSKA K., KAFEL A., MIGULA P., WILCZEK G., WITAS I., 2004: *Profiles of enzymatic activity in earthworms from zinc, lead and cadmium polluted areas near Olkusz (Poland)*. Environment International, 30: 901—910.
- ŁUKASZEWICZ Z., ZEMBRZUSKI W., 1992: *Determination of thallium in soils by flow-injection-differential pulse anodic stripping voltametry*. Talanta, 39: 221—227.
- MANCEAU A., LANSON B., SCHLEGEL M.L., HARGE J.C., MUSSO M., EYBERT-BERARD L., HAZEMANN J.L., CHATEIGNER D., LAMBLE G.M., 2000: *Quantitative Zn speciation in smelter-contaminated soils by EXAFS spectroscopy*. American Journal of Science, 300: 289—343.
- MARQUES M.J., MARTINEZ-CONDE E., ROVIRA J.V., ORDONEZ S., 2001: *Heavy metals pollution of aquatic ecosystems in the vicinity of a recently closed underground lead-zinc mine (Basque Country, Spain)*. Environmental Geology, 40: 1125—1137.



- MARSCHNER H., RÖMHELD V., 1996: *Root-induced changes in the availability of micro-nutrients in the rhizosphere*. In: *Plant roots, the hidden half*. Eds. Y. WAISEL, A. ESHEL, U. KAFKAFI. New York, Marcel Dekker Inc.: 557—579.
- MARTIN R.R., NAFTEL S.J., MACFIE S., SKINNER W., COURCHESNE F., SÉGUIN V., 2004: *Time of flight secondary ion mass spectrometry studies of the distribution of metals between the soil, rhizosphere and roots of Populus tremuloides Minchx growing in forest soil*. Chemosphere, 54 (8): 1121—1125.
- MASKALL J., WHITEHEAD K., GEE C., THORNTON I., 1996: *Long-term migration of metals at historical smelting sites*. Applied Geochemistry, 11: 43—51.
- MASKALL J., WHITEHEAD K., THORNTON I., 1995: *Heavy metal migration in soil and rocks at historical smelting sites*. Environmental Geochemistry and Health, 17: 127—138.
- MAYER W., SASS-GUSTKIEWICZ M., 1998: *Geochemical characterization of sulphide minerals from the Olkusz lead-zinc ore cluster, Upper Silesia, (Poland), based on laser ablation data*. Mineralogica Polonica, 29: 87—105.
- MAYER W., SASS-GUSTKIEWICZ M., GÓRALSKI M., SUTLEY S., LEACH D.L., 2001: *Relationship between the oxidation zone of Zn-Pb sulphide ores and soil contamination in the Olkusz ore district (Upper Silesia, Poland)*. In: *Mineral Deposits at the Beginning of the 21<sup>st</sup> century*. Balkema: 165—168.
- MCDONOUGH W.F., SUN S.-S., 1995: *The composition of the Earth*. Chemical Geology, 120: 223—253.
- MERRINGTON G., ALLOWAY B.J., 1994: *The transfer and fate of Cd, Cu and Zn from two historic metalliferous mine sites in the UK*. Applied Geochemistry, 9: 677—687.
- MIGHALL T.M., GRATTAN J.P., TIMBERLAKE S., LEES J.A., FORSYTH S., 2002: *An atmospheric pollution history for lead-zinc mining from the Ystwyth Valley, Dyfed, mid-Wales, UK as recorded by an upland blanket peat*. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 2 (2): 175—184.
- MILLER E.K., FRIEDMAN A.J., 1994: *Lead migration in forest soils: Response to changing atmospheric inputs*. Environmental Science & Technology, 28: 662—669.
- MILTON A., JOHNSON M.S., COOKE J.A., 2002: *Lead within ecosystems on metalliferous mine tailings in Wales and Ireland*. The Science of the Total Environment, 299: 177—190.
- MOLENDĄ D., 1963: *Górnictwo kruszcowe na terenie złóż śląsko-krakowskich do połowy XVI wieku*. Wrocław—Warszawa—Kraków, PAN.
- MOLENDĄ D., 1978: *Dzieje Olkusza do 1795 roku*. W: *Dzieje Olkusza i regionu olkuskiego*. Warszawa—Kraków, Wydawnictwo Naukowe PWN.
- MOLENDĄ D., WOŁOSZYŃSKI R.W., 1965: *Memoriał P.M. Hennina o górnictwie olkuskim w połowie XVIII wieku*. Studia z Dziejów Górnictwa i Hutnictwa, 9: 47—69.
- MOLES N.R., SMYTH D., MAHER C.E., BEATTIE E.H., KELLY M., 2004: *Dispersion of cerussite-rich tailings and plant uptake of heavy metals at historical lead mines near Newtownards, Northern Ireland*. Applied Earth Science (Transactions of the Institution of Mining Metallurgy. Section B), 113: 21—30.
- NIEĆ M., BŁAJDA R., NIEDZIELSKI B., 1993: *Zinc-lead ore deposits in the Lower Triassic (Roethian) dolomites at Bolesław (Olkusz region, Poland)*. Kwartalnik Geologiczny, 37: 157—174.
- NOWACK B., MAYER K.U., OSWALD S.E., VAN BEINUM W., APPELO C.A.J., JACQUES D., SEUNTIJENS P., GERARD F., JAILLARD B., SCHNEPF A., ROOSE T., 2006: *Verification*

- and intercomparison of reactive transport codes to describe root-uptake.* Plant Soil, 285: 305—32.
- NRIAGU J.O., PACYNA J.M., 1988: *Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals.* Nature, 333: 134—139.
- NUTTAL C.A., YOUNGER P.L., 2000: *Zinc removal from hard, circum-neutral mine water using a novel closed-bed limestone reactor.* Water Research, 34 (4): 1262—1268.
- PACHOLEWSKA M., CABALA J., CWALINA B., 2007: *Środowiskowe uwarunkowania procesów (bio)ługowania metali z odpadów poftlotacyjnych rud cynkowo-olowiowych.* Rudy i Metale Nieżelazne, 6 (22): 337—342.
- PAULO A., LIS A., PASIECZNA A., 2002: *Tal pod koniec XX wieku.* Przegląd Geologiczny, 5: 403—407.
- PAWŁOWSKA J., 1979: *Criteria of lithostratigraphic subdivisions of Triassic dolomite lithofacies of the Cracow-Silesian area.* Kwartalnik Geologiczny, 23: 601—616.
- PEER W.A., BAXTER I.R., RICHARDS E.L., FREEMAN J.L., MURPHY A.S., 2005: *Phytoremediation and hyperaccumulator plants.* In: *Molecular Biology of Metal Homeostasis and Detoxification.* In: *Topics in Current Genetics.* Vol. 14. Eds. M. TAMAS, E. MARTINOIA. Berlin, Springer: 299—340.
- PELTIER E.F., WEBB S.M., GAILLARD J.-F., 2003: *Zinc and lead sequestration in an impacted wetland system.* Advances in Environmental Research, 8: 103—112.
- PIERZAK J., 2004: *Górnictwo i hutnictwo rud ołowiu i srebra w Sławkowie w okresie od XIII do XVI wieku (na podstawie źródeł pisanych i archeologicznych).* W: *Archeologiczne i historyczne ślady górnictwa i hutnictwa na terenie Dąbrowy Górniczej i okolic.* Red. D. ROZMUS. Kraków: 95—106.
- PIERZAK J., ROZMUS D., ROŚ J., 2004: *Osady produkcyjne w Hutkach k. Olkusza.* W: *Archeologiczne i historyczne ślady górnictwa i hutnictwa na terenie Dąbrowy Górniczej i okolic.* Red. D. ROZMUS. Kraków: 81—94.
- PLACHY J. et al. (eds.), 2000: *Zinc.* Minerals Yearbook. U.S. Geological Survey.
- POLAŃSKI A., 1988: *Podstawy geochemii.* Warszawa, Wydawnictwa Geologiczne.
- PUSCH J.B., 1903: *Geologiczny opis Polski oraz innych krajów na północ od Karpat położonych.* Dąbrowa Górnicza: 61.
- RABINOWITZ M.B., 2005: *Lead isotopes in soils near five historic American lead smelters and refineries.* Science of the Total Environment, 346: 138—148.
- RADWANEK-BAK B., 1983: *Charakterystyka petrograficzna utlenionych rud cynku ze złóż obszaru Bolesławia i Olkusza.* Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego, 53, 1—4: 235—254.
- RAMDOHR P., 1942: *Gratonit aus den oberschlesischen Bleizinkerzgruben.* Zentralblatt fuer Mineralogie: 17—32.
- RANSOM B., HELGESON H.C., 1993: *Compositional end members and thermodynamic components of illite and dioctahedral aluminous smectite solid solutions.* Clays and Clay Minerals, 41: 537—550.
- RAUTENGARTEN A.M., SCHNOOR J.L., ANDERBERG S., OLENDRZYNSKI K., STIGLIANI W.M., 1995: *Soil sensitivity due to acid and heavy metal deposition in East Central Europe.* Water, Air and Soil Pollution, 82 (2): 737—742.
- RIEUWERTS J., FARAGO M., 1996: *Heavy metal pollution in the vicinity of a secondary lead smelter in the Czech Republic.* Applied Geochemistry, 11: 17—23.

- RIEUWERTS J.S., FARAGO M.E., CIKRT M., BENKO V., 2000: *Differences in lead bioavailability between a smelting and a mining area*. Water, Air, and Soil Pollution, 122: 203—229.
- ROBERTS D.R., SCHEINOST A.C., SPARKS D.L., 2002: *Zinc speciation in a smelter-contaminated soil profile using bulk and microspectroscopic techniques*. Environmental Science and Technology, 36: 1742—1750.
- ROBERTS J.R., TAYLOR M.D., CASTRANOVA T., CLARKE R.W., ANTONINI J.M., 2004: *Soluble metals associated with residual oil fly ash increase morbidity and lung injury after bacterial infection in rats*. Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A, 67 (3): 251—263.
- RORIVA A.D., 1969: *Plant root exudates*. Botanical Review, 35: 35—57.
- Rozporządzenie nr 166/2006 (WE) Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie ustanowienia Europejskiego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń i zmieniające dyrektywę Rady 91/689/EWG i 96/61/WE.
- ROŽEN A., 2006: *Effect of cadmium on life-history parameters in Dendrobaena octaedra (Lumbricidae: Oligochaeta) populations originating from forests differently polluted with heavy metals*. Soil Biology & Biochemistry, 38: 489—503.
- RU S., XING J., DECHUN SU D., 2006: *Rhizosphere cadmium speciation and mechanisms of cadmium tolerance in different oilseed rape species*. Journal of Plant Nutrition, 29 (5): 921—932.
- RYBAK A., 2004: *Ślady górnictwa kruszcowego na terenie Dąbrowy Górniczej i jej okolic*. W: *Archeologiczne i historyczne ślady górnictwa i hutnictwa na terenie Dąbrowy Górniczej i okolic*. Red. D. ROZMUS. Kraków: 107—124.
- SAGER M., 1998: *Thallium in agricultural practice*. In: *Thallium in the environment*. Ed. J.O. NRIAGU. New York, John Wiley: 59—87.
- SANCHEZ J., MARINO N., VAQUERO M.C., ANSOSENTA J., LEGORBURU I., 1998: *Metal pollution by old lead-zinc mines in Urumea River Valley (Basque Country, Spain). Soil, biota and sediment*. Water, Air, and Soil Pollution, 107: 303—319.
- SANGSTER D.F., 1990: *Mississippi Valley-type and sedex deposits: a comparative examination*. Transactions of the Institution of Mining Metallurgy, Section B, 99: 21—42.
- SASS-GUSTKIEWICZ M., 1995: *Upper Silesian Zn-Pb ore deposits in the light of solution transfer*. Zeszyty Naukowe AGH, ser. Geologia, 31: 119.
- SASS-GUSTKIEWICZ M., 1996: *Internal sediments as a key to understanding the hydrothermal karst origin of the Upper Silesian Zn-Pb ore deposits*. Society of Economic Geologists Special Publication, 4: 171—181.
- SASS-GUSTKIEWICZ M., 1997: *Revised and completed paragenetic order of minerals in the Pomorzany lead-zinc deposit, Upper Silesian region, Poland*. Mineralogia Polonica, 28: 46—80.
- SASS-GUSTKIEWICZ M., DŹUŁYŃSKI S., 1998: *On the Origin of Strata-Bound Zn-Pb Ores in The Upper Silesia, Poland*. Annales Societatis Geologorum Poloniae, 68: 267—278.
- SASS-GUSTKIEWICZ M., KWIECIŃSKA B., 1999: *Organic matter in the Upper Silesian (Mississippi Valley-type) Zn-Pb deposits, Poland*. Economic Geology, 94: 981—992.
- SASS-GUSTKIEWICZ M., MAYER W., GÓRALSKI M., LEACH D.L., 2001: *Zawartość metali ciężkich w glebach na obszarach eksploatacji rud Zn-Pb w rejonach olkuskim i chrzanowskim*. PAN, IGSMiE, Sympozja i Konferencje, 49: 189—208.

- SAWICKA-KAPUSTA K., ŚWIERGOSZ R., ZAJĄC K.P., KOCZAŃSKA W., 1990: *Ocena skażenia rejonu olkuskiego na podstawie badań roślinności użytków rolnych*. Zeszyty Naukowe AGH, ser. *Sozologia i Sozotechnika*, 32: 183—199.
- SEGUIN V., GAGNON Ch., COURCHESNE F., 2004: *Changes in water extractable metals, pH and organic carbon concentrations at the soil-root interface of forested soils*. *Plant and Soil*, 260: 1—17.
- SEUNTJENS P., NOWACK B., SCHULIN R., 2004: *Root-zone modeling of heavy metal uptake and leaching in the presence of organic ligands*. *Plant and Soil*, 265: 61—73.
- SOBANSKA S., RICQ N., LABOUDIGUE A., GUILLERMO R., BREMARD C., LAUREYNS J., MERLIN J.C., WIGNACOURT J.P., 1999: *Microchemical investigations of dust emitted by a lead smelter*. *Environmental Science and Technology*, 33: 1334—1339.
- SPIRAKIS Ch.S., HEYL A.V., 1995: *Evaluation of proposed precipitation mechanisms for Mississippi Valley-type deposits*. *Ore Geology Reviews*, 10: 1—17.
- STERCKEMAN T., DUQUENE L., PERRIGUEY J., MOREL J.-L., 2005: *Quantifying the effect of rhizosphere processes on the availability of soil cadmium and zinc*. *Plant and Soil*, 276: 335—345.
- SUTLEY S., SASS-GUSTKIEWICZ M., MAYER W., LEACH D., 1999: *Mineralogy and chemistry of oxidized ores from the Upper Silesia Mississippi Valley-type zinc-lead deposits, Poland*. U.S. Geological Survey Open-file report: 99—394.
- SZAREK-ŁUKASZEWSKA G., NIKLIŃSKA M., 2002: *Concentration of alkaline and heavy metals in *Biscutella laevigata* L. and *Plantago lanceolata* L. growing on calamine spoils (S. Poland)*. *Acta Biologica Cracoviensia, ser. Botanica*, 44: 29—38.
- TARKOWSKI S., BUCZYŃSKA A., MUROWANIECKI Z., ROLECKI R., 2003: *Assessment of potential risk of exposure to heavy metals from hazardous waste landfills*. *Epidemiology*, 14 (5) (supplement): 103.
- TEPER L., 2007: *Deep lithospheric structure and the Upper Silesian-Cracovian giant Zn-Pb ore deposits in Poland*. *Global Tectonics and Metallogeny*, 9: 59—65.
- TERELAK H., STUCZYŃSKI T., PIOTROWSKA M., 1997: *Heavy metals in agricultural soils in Poland*. *Polish Journal of Soil Science*, 30 (2): 35—42.
- TIKTAK A., LEIJNSE A., VIJSBERG H., 1999: *Uncertainty in a regional scale assessment of cadmium accumulation in The Netherlands*. *Journal Environmental Quality*, 28: 461—470.
- TRAFAS M., ECKES T., GOŁDA T., 2006: *Lokalna zmienność zawartości metali ciężkich w glebach okolicy Olkusza*. *Inżynieria Środowiska*, 11 (2): 127—144.
- TRAFAS M., GRUSZCZYŃSKI S., GRUSZCZYŃSKA J., ZAWODNY Z., 1990: *Zmiany własności gleb wywołane wpływami przemysłu w rejonie olkuskim*. Zeszyty Naukowe AGH, ser. *Sozologia i Sozotechnika*, 32: 143—161.
- ULLRICH S.M., RAMSEY M.H., HELIOS-RYBICKA E., 1999: *Total and exchangeable concentrations of heavy metals in soils near Bytom, an area of Pb/Zn mining and smelting in Upper Silesia, Poland*. *Applied Geochemistry*, 14: 187—196.
- VAN ALPHEN M., 1999: *Atmospheric heavy metal deposition plumes adjacent to a primary lead-zinc smelter*. *The Science of the Total Environment*, 236: 119—134.
- VAN ROY S., VANBROEKHOVEN K., DEJONGHE W., DIELS L., 2006: *Immobilization of heavy metals in the saturated zone by sorption and in situ bioprecipitation processes*. *Hydrometallurgy*, 83: 195—203.

- VENDITTI D., DURECU S., BERTHELIN J., 2000a: *A multidisciplinary approach to assess history, environmental risks, and remediation feasibility of soils contaminated by metallurgical activities. Part A: Chemical and Physical Properties of Metals and Leaching Ability*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 38: 411—420.
- VENDITTI D., DURECU S., BERTHELIN J., 2000b: *A multidisciplinary approach to assess history, environmental risks, and remediation feasibility of soils contaminated by metallurgical activities. Part B: Direct Metal Speciation in the Solid Phase*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 38: 421—427.
- VERNER J.F., RAMSEY M.H., HELIOS-RYBICKA E., JĘDRZEJCZYK B., 1996: *Heavy metal contamination of soils around a Pb-Zn smelter in Bukowno, Poland*. Applied Geochemistry, 11: 11—16.
- VIETS J.G., LEACH D.L., LICHTER F.E., HOPKINS R.T., GENT C.A., POWELL J.W., 1996: *Paragenetic and minor-and trace-element studies of Mississippi Valley-type ore deposits of the Silesian-Cracow district, Poland*. Prace Instytutu Geologicznego, 154: 51—71.
- VILLALOBOS M., LANSON B., MANCEAU A., TONER B., SPOSITO G., 2006: *Structural model for the biogenic Mn oxide produced by Pseudomonas putida*. American Mineralogist, 91: 489—502.
- WANG E.X., BENOI G., 1997: *Fate and transport of contaminant lead in spodosols: a simple box model analysis*. Water, Air, and Soil Pollution, 95: 381—397.
- WEBER J., 1995: *Submikromorfologiczna charakterystyka środowiska glebowego zmieniowego pod wpływem emisji hut miedzi*. Wrocław, Akademia Rolnicza we Wrocławiu: 61.
- WHO, 1988: *Urbanisation and its Implications for Child Health: Potential for Action*. Geneva, WHO.
- WIERZBICKA M., 1999: *Comparison of lead tolerance in Allium cepa with other plant species*. Environmental Pollution, 104: 41—52.
- WIERZBICKA M., 2002: *Przystosowania roślin do wzrostu na hałdach cynkowo-ołowionych okolic Olkusza*. Kosmos, 51: 139—150.
- WIERZBICKA M., PANUFNIK D., 1998: *The adaptation of Silene vulgaris to growth on a calamine waste heap (S. Poland)*. Environmental Pollution, 101: 415—426.
- WIERZBICKA M., PIELICHOWSKA M., 2004: *Adaptation of Biscutella laevigata L, a metal hyperaccumulator, to growth on a zinc-lead waste heap in southern Poland. I Differences between waste-heap and mountain populations*. Chemosphere, 54 (11): 1663—1674.
- WIERZBICKA M., ROSTAŃSKI A., 2002: *Microevolutionary changes in ecotypes of calamine waste heap vegetation near Olkusz, Poland: a review*. Acta Biologica Cracoviensia, ser. Botanica, 44: 7—19.
- WIERZBICKA M., SZAREK-ŁUKASZEWSKA G., GRODZIŃSKA K., 2004: *Highly toxic thallium in plants from the vicinity of Olkusz (Poland)*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 59 (1): 84—88.
- WILKENS B.J., LOCH J.E.G., 1997: *Accumulation of cadmium and zinc from diffuse immission on acid sandy soils, as a function of soil composition*. Water, Air, and Soil Pollution, 96: 1—16.
- WILSON M.J., BELL N., 1996: *Acid deposition and heavy metal mobilisation*. Applied Geochemistry, 11: 133—137.

- WIXSON B.G., 1977: *The Missouri lead study. A report of the Interdisciplinary Lead Belt Team*. Vol. 1. University of Missouri Rolla and Columbia.
- WONG J.W.C., IP C.M., WONG M.H., 1998: *Acid-forming capacity of lead-zinc mine tailings and its implications for mine rehabilitation*. *Environmental Geochemistry and Health*, 20: 149—155.
- YE Z.H., WONG J.W.C., WONG M.H., BAKER A.J.M., SHU W.S., LAN C.Y., 2000: *Revegetation of Pb/Zn Mine Tailings, Guangdong Province, China*. *Restoration Ecology*, 8 (1): 87—92.
- YOUNG R.A., 1993: *The Rietveld Method: „The Early Days: a Retrospective View”* by Hugo Rietveld. Chapter 2. Oxford, University Press.
- ŻABIŃSKI W., 1960: *Charakterystyka mineralogiczna strefy utlenienia śląsko-krakowskich złóż kruszców cynku i ołowiu*. *Prace Geologiczne [Warszawa]*, 1.
- ŻABIŃSKI W., 1964: *Z badań geochemicznych strefy utlenienia śląsko-krakowskich złóż kruszców cynku i ołowiu*. W: *Z badań mineralizacji utworów triasu w Polsce*. *Prace Geologiczne [Warszawa]*, 9.

### Mapy i plany górnicze cytowane w tekście

- Geologiczno-górnicza mapa polsko-śląskiego zagłębia węglowego. 1 : 50 000. M.M. ŁEMPICKI 1891. (Oryg. Geologiczeskaja gornopromyszenaja karta polsko-silezskago kamiennougolnogo basejna). Archiwum KGS, WNoZ UŚ
- Karte der Steinkohlen, Eisenerz u. Galmei Koncessionen des Dombrowa'er Beckens 1 : 50 000 (oryg. kolor, 72 × 110 cm). Archiwum KGS, WNoZ UŚ.
- Karte über die Situation der Krakauer aerarial Montan Werke nebst einem Theile der gewerkschaftlichen Werke und den pro Aerario beantragten Steinkohlen Schürfungs Rayons. 1857, Archiwum Muzeum Miasta Jaworzna.
- Mapa Nowego Śląska. 1804, Archiwum Państwowe Katowice, Zbiór Kartograficzny do 1945 r.
- Mapa Polskiego Zagłębia Węglowego, Ark. Olkusz. 1 : 10 000 M.M. ŁEMPICKI, A. GATOWSKI. 1891 (Oryg. Пластовая карта польского каменноугольного бассейна 1 : 10 000 Сост. М. ЛЕМПИЦКИЙ, А. ГАТОВСКИЙ 1891. Arkusze Bolesław, Olkusz, Starczynów, Koziół. Strzemieszyce Wielkie). Archiwum KGS, WNoZ UŚ.
- Plan powierzchni kop. Galmanu „Ulisses” ze wskazaniem sąsiednich nadań 1 : 5 000. 1923, Archiwum KGS, WNoZ UŚ.
- Plan sytuacyjny i niwelacyjny okolic między Olkuszem i Sławkowem z kopalniami galmanu i ołowiu tamże znajdującymi się. Założenia Głównej Głębokiej Sztolni. 1842 (oryg. kolor papier na płótnie 70 × 150 cm). Archiwum KGS, WNoZ UŚ.
- Plan Ujków 1 : 5 000. 1981 (Oryg. План Уиков, kolor. 60 × 60 cm). Archiwum KGS, WNoZ UŚ.

Jerzy Cabała

## Heavy metals in ground soil environment of the Olkusz area of Zn-Pb ore exploitation

### S u m m a r y

The Upper Silesian-Cracovian ore deposits are MVT (Mississippi Valley type) deposits and the ores are characterized by simple mineral compositions. In the Zn-Pb-Fe sulphidic ores, the following heavy metals are present: Zn, Pb, Fe, Mn, Cd, Tl, Ag associated with metalloid elements such as As and Sb. In the Olkusz area, though near-surface exploitation of the Pb-Ag ores was conducted ever since the 12<sup>th</sup> century, the exploitation of Zn-Pb ores began only in the 19<sup>th</sup> century. The ores were, at that time, enriched by the washing of oxidized Zn-Pb bearing deposits. In the second half of the 20<sup>th</sup> century, rapid development of Zn-Pb mining occurred with yearly outputs of ore exceeding two million tons of Zn-Pb sulphide. In parallel, oxidized ores were processed by roasting in roll-down furnaces that were used until the 1980s. Since the 1970s, new techniques of hydrometallurgical ore enrichment have been developed which have enabled the recovery of high purity, electrolytic zinc.

In areas of Zn-Pb ore exploitation, enrichment and metallurgical processing, heavy metals are concentrated in the superficial zone of the ground soil; these contaminate ground- and surface waters and penetrate into trophic chains. Investigations on minerals in the soil environment are of great importance in revealing the chemical transformation processes involved in the bio-concentration of particular metals in plants as well as in micro- and mezo-fauna organisms. The source of heavy metal ions such as Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Tl<sup>+</sup> are metal-bearing mineral grains deriving from secondary, post-flotation waste deposits and from post-mining and post-metallurgical wastes. Further sources of these metals are high- and low-level emissions of air-borne dust from metallurgical plants and other industrial activities in the area. A significant influence on the increased concentrations of metals in the near-surface rock layer and in the in-situ created soil is the geological setting of the area and of the shallow occurrence of ore-bearing dolomites in particular (Figs 1, 2, 3).

The subject of this research was the near-surface layer of the soil (depth: 0–0.05 m) in the area. This was industrially transformed by historical mining activity as well as by ore enrichment and metallurgical processing of Zn-Pb ores.

The research area extends for a distance of 7 km to the north and north-east from post-flotation waste dumps (Fig. 10), which were sited several kilometers to the west of the town of Olkusz. In this research, the author of the thesis used a range of analytical techniques, including: X-ray diffraction (XRD), ASA — atomic absorption spectroscopy (for chemical composition detection) and scanning microscopy, which enabled the investigation of submicroscopic features of the mineral grains (BSE images) and their elemental composition (EDS analysis). Representative submicroscopic forms of minerals containing Zn, Pb, Fe, Mn, Cd, AS, Sb, Cu, Cu, Sn and other

elements are presented on 11 illustrations comprising 101 BSE images (Photos 2—13). Elemental compositions of the mineral grains are presented on several tens of EDS spectra.

Of particular interest in the research were the roots of plants which had settled on highly polluted ground. The investigation focused on the forms, elemental compositions and the manner of occurrence of both primary- and secondary minerals present in the epidermal layer of the roots of such plants as *Dianthus carthusianorum*, *Festuca ovina*, *Viola tricolour*, *Cardaminopsis arenosa*, *Armeria maritime* and others. Submicroscopic analysis of plant-root epiderm and of fine-grained soil indicates that metal-bearing minerals are abundant in the compositions of both. In the investigated rhizospheres, the research identified mineral grains with forms and chemical compositions different from those of the minerals occurring in both primary- and oxidized Zn-Pb ores. Roots of plants and shreds of fungi are covered by a secondary glaze, and coatings and superficial concentrations of metal-bearing minerals, all formed as a result of the biochemical activity of biotic soil components which were rich in solutions and metals. The formation of such surface forms on the roots may reflect the defensive reaction of the plants to high concentrations of heavy metals. The research focused on the origin and on the forms of Ca sulphate found on the plant roots and on other organic constituents in the soil, e.g., on needles of *Pinus silvestris*. The results of the research point to the major importance of submicroscopic analysis in the recognition of acid waste drainage (AWD) processes occurring in soils rich in Zn-Pb and Fe sulphides.

Metal-bearing minerals are represented in the area by Zn- and Pb carbonates, Fe-Zn-Pb sulphides, Fe oxides and by unstable sulphates of Fe, Zn and Pb. Commonly, the minerals are of submicroscopic size < 20  $\mu\text{m}$ ) and in the form of irregular grains and aggregates with morphologies that indicate that the minerals had been subject to weathering processes during the stage of their hypergenesis. The parageneses of ore minerals recognized in the soils of the Olkusz region are identical to those found in the primary Zn-Pb ores. The simple, metal bearing sulphides present, such as sphalerite, galena, marcasite and pyrite, are typical of Zn-Pb ores of MVT type. In the near-surface layer of the soil, the chemical transformations of the sulphides are similar to those seen in the primary Zn-Pb ores. Among Zn-Pb-Fe minerals recognised in the soils, smithsonite, cerussite, and Fe oxides and hydroxides, are the most common. In the areas of both historic and contemporary post-industrial waste heaps, the processes of sulphide oxidation are very distinctly marked by the secondary crystallization of Ca and Fe sulphates on the roots of plants.

A significant volume of metals occurs in polymineral aggregates characterized by complex structures and chemical compositions. In those areas close to the metallurgical plant, characteristic spherical aggregates were recognized (Photos 9—10) which, apart from Si and Al, also contain Fe, Zn, Pb, Mn, Cd and As. The presence of these elements is evidence for the major involvement of metallurgical-process emissions in the pollution of the soil. The superficial layer of soil which covers land reclaimed during the last several years does not contain spherical mineral phases. During his research, the author established that since the end of the last century, metal-bearing post-metallurgical aggregates had been no longer emitted into the atmosphere.

The near-surface layer of the soil (depth; 0—0.05 m) formed on the post-mining waste deposits, in the vicinity of post-flotation tailing dumps and in places where the processing of Zn-Pb ores had taken place in the past, is very commonly characterized by exceptionally high metal contents. In areas neighboring post-flotation tailings, i.e., at distances of 0—1.2 km, analysis of numerous soil samples revealed very high concentrations of Zn (5 000—10 000  $\text{mg kg}^{-1}$ ), Pb (1 000—5 000  $\text{mg kg}^{-1}$ ), Fe (10 000—40 000  $\text{mg kg}^{-1}$ ), Cd (10—100  $\text{mg kg}^{-1}$ ) and Tl (5—50  $\text{mg kg}^{-1}$ ). Total contents of metals in the superficial soil layer as well as the size of mineral grains containing Zn, Pb, Cd, Fe and Mn, show significant correlations with distance from the sources of the polluting emissions (Fig. 21). The distribution of metals, i.e., Zn, Pb, Fe, Mn, Cd, and Tl, in soil samples divided into specific grain size groups is also presented.

The techniques of scanning electron microscopy (SEM) enable quick and easy recognition of particular groups of metal-bearing minerals occurring in the soil. Particularly good results



---

were obtained for the mineral grains present on the epiderm of plant roots as well as on other organic material such as shreds of fungi or algae. SEM analysis, conducted in the low-vacuum working mode (0.3 Torr), makes it possible to distinguish components which are rich in Zn, Pb, Cd, Fe and Mn. The identification of Tl-bearing material is not possible with the use of EDS spectral analysis.

The soils containing the significant concentrations of the metal-bearing minerals constitute a sort of reservoir for heavy metals. These metals are a potential threat to the natural environment. Commonly, however, the heavy metals are bound in stable- and difficult-to-dissolve mineral phases. Thus, the possibility for migration of the metal ions into underground waters, soil-originated solutions and trophic chains of organisms is limited and continues very slowly.

Ежи Цабала

## Тяжелые металлы в почвах Олькушского района эксплуатации Zn-Pb руд

### Резюме

Силезко-Краковские месторождения относятся к типу MVT (Mississippi Valley type), руды этих месторождений имеют простой минеральный состав. Zn-Pb-Fe сульфиды содержат тяжелые металлы: Zn, Pb, Fe, Mn, Cd, Tl, Ag, а также As и Sb. В районе Олькуша неглубокая эксплуатация Pb-Ag руд производилась с XII века, в XIX веке началась эксплуатация Zn-Pb руд, обогащение которых было основано на промывке окисленной Zn-Pb руды. Во второй половине XX века в Олькушском районе началось интенсивное развитие горнодобывающей промышленности, годовая добыча сульфидной Zn-Pb руды превысила 2 млн. тонн. Окисленные руды перерабатывали в оборотных печах, которые функционировали до 80-х годов XX века. Начиная с 70-х годов XX века развивалась продукция, опирающаяся на гидрометаллургических процессах, благодаря которым получают электролитический цинк, отличающийся высокой степенью чистоты.

В районах эксплуатации, обогащения и металлургической переработки Zn-Pb руд тяжелые металлы концентрируются в поверхностном слое почве, загрязняют воды и проникают в трофическую цепь. Исследования минералов в почвах имеют большое значение для познания направлений химических изменений, влияющих на биоконцентрацию металлов в растениях, а также в микро- и мезофауне. Источником ионов тяжелых металлов  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Tl^{+}$  являются содержащие эти металлы минеральные зерна, находящиеся в флотационных хвостах и отвалах добывающих и металлургических предприятий, а также в продуктах высокой и низкой эмиссии промышленных предприятий. Существенное влияние на рост концентрации металлов в приповерхностном слое имеет геологическое строение, а особенно неглубокое залегание рудосодержащих доломитов (Рис. 1, 2, 3).

Предметом исследования данной работы является поверхностный слой почвы (0–0,05 м), находящийся в районах, подвергнутых преобразованиям, связанным с историей развития горнодобывающей и металлургической отраслей. Район исследований охватывает территорию до 7 км, располагающуюся на север и северо-восток от флотационных хвостов (Рис. 10) в нескольких километрах на запад от Олькуша. Автор произвел рентгеновский фазовый (XRD) и химический (ASA) анализы, а также исследования на сканирующем электронном микроскопе, позволяющим изучить морфологию и состав минеральных зерен с помощью BSE детектора и EDS приставки. Характерные суб-микроскопические формы минералов Zn, Pb, Fe, Mn, Cd, AS, Sb, Cu, Sn и других элементов представлены в 11 таблицах, содержащих 101 BSE изображений (Фото 2–13). Элементный состав фаз показан на нескольких десятках спектров EDS.

Особенно интересными объектами исследования были корни растений, растущих на загрязненной территории. Были исследованы морфология, состав и формы проявления первичных и вторичных минералов, обнаруженных на эпидермисе корней таких растений как *Dianthus carthusianorum*, *Festuca ovina*, *Viola tricolor*, *Cardaminopsis arenosa*, *Armeria maritima* и других. Субмикроскопические исследования эпидермиса корней и мелкозернистой фации почв указывают, что металлосодержащие минералы появляются часто. В исследуемых ризосферах были идентифицированы фазы, форма и состав которых отличались от минералов, встречаемых в первичных и окисленных Zn-Pb рудах. На корнях растений и фрагментах грибов появляются вторичные натечные пленки и корочки, сложенные минералами, образованными в результате биохимического взаимодействия биотических составляющих почв и обогащенных металлами растворов и минералов. Их образование может быть связано с защитными реакциями растений в ответ на высокие концентрации тяжелых металлов. Были исследованы способ и форма нахождения сульфатов Са на корнях растений и других органических составляющих почвы, например, на иглах *Pinus silvestris*. Эти исследования показывают важность субмикроскопических исследований в установлении процессов кислотного дренажа отходов (AWD Acid Waste Drainage), имеющего место в почвах, обогащенных сульфидами Zn-Pb и Fe.

Металлосодержащие минералы представлены карбонатами Zn и Pb, сульфидами Fe-Zn-Pb, окислами Fe и неустойчивыми сульфатами Fe, Zn, Pb. Часто эти фазы не превышают 20 нм и представлены зернами и агрегатами неправильной формы, морфология которых указывает, что они были подвергнуты выветриванию на этапе гипергенеза. Парагенезисы рудных минералов, установленные в почвах Олькшского района, идентичны парагенезисам первичных руд Zn-Pb месторождений. Присутствуют простые сульфиды: сфалерит-галенит-марказит-пирит, характерные для Zn-Pb руд в месторождениях MVT. В поверхностном слое почвы направления превращений сульфидов подобны тому, как это происходит в первичных Zn-Pb рудах. Среди Zn-Pb-Fe минералов, находящихся в почвах, преобладают смитсонит, церуссит, а также окислы и гидроксиды Fe. В районе исторических и современных отвалов процессы окисления сульфидов отчетливо документируются кристаллизацией сульфатов Са и Fe на корнях растений.

Значительная часть металлов обнаружена в составе полиминеральных агрегатов со сложной структурой и составом. На территориях, находящихся вблизи металлургических комбинатов, появляются характерные шаровидные агрегаты (Фото 9, 10), в составе которых наряду с Si и Al, имеются Fe, Zn, Pb, Mn, Cd и As. Их присутствие указывает на то, что металлургическая эмиссия играла существенную роль в загрязнении почвы. Поверхностный слой почвы, образовавшийся в течение последних нескольких лет на рекультивированных территориях, не содержит шаровидных форм. Исследования автора подтверждают, что начиная с конца 90-х годов XX века металлосодержащие агрегаты металлургического происхождения не выбрасываются в атмосферу.

Поверхностный слой (0-0.05 м) почвы, образованной на шахтных отвалах, находящихся вблизи флотационных хвостов или в местах исторической переработки Zn-Pb руд, часто характеризуются высокими содержаниями металлов.

На территориях, расположенных вблизи флотационных хвостов (0–1,2 км), концентрации металлов во многих пробах очень высокие: Zn (5 000–10 000 mg kg<sup>-1</sup>), Pb (1 000–5 000 mg kg<sup>-1</sup>), Fe (10 000–40 000 mg kg<sup>-1</sup>), Cd (10–100 mg kg<sup>-1</sup>), Tl (5–50 mg kg<sup>-1</sup>). Уровень концентрации металлов в поверхностном слое почвы и величина минеральных зерен, содержащих в составе Zn, Pb, Cd, Fe, Mn, имеют корреляцию с расстоянием от источника загрязнения (Рис. 21). В работе показано распределение металлов (Zn, Pb, Fe, Mn, Cd, Tl) в пробах почв, разделенных на фракции.

Метод сканирующей электронной микроскопии (SEM) позволяет быстро и просто идентифицировать металлосодержащие минералы, находящиеся в почве. Особенно

хорошие результаты получены для фаз, встречающихся на эпидермисе корней или другом органическом материале (фрагменты грибов, водоросли). Исследования SEM, произведенные в режиме низкого вакуума (0,3 Torr), позволяют идентифицировать фазы, обогащенные Zn, Pb, Cd, Fe и Mn, на основании EDS анализа не возможно однозначно определить Ti.

Большинство металлосодержащих минералов, встречающихся в почвах, являются своеобразным резервуаром тяжелых металлов, потенциально представляющие угрозу окружающей среде. Часто они связаны в стабильных и труднорастворимых минералах, поэтому возможность проникновения ионов металлов в подземные воды, почвенные растворы и трофические цепи ограничена и протекает медленно.



Na okładce: Teren dawnej płuczki „Józef” w Pomorzanach (fot. 2007)

Pierwsza strona okładki: Galena i tlenki żelaza

Czwarta strona okładki (od lewej): Blenda cynkowa; Galena i tlenki żelaza; Kuliste agregaty glinokrzemianowe (fot. skaningowa BSE); Korzeń rośliny pokryty metalonośnymi minerałami

Redaktor: Barbara Todos-Burny

Projektant okładki: Paulina Tomaszewska-Cieply

Redaktor techniczny: Barbara Arenhövel

Korektor: Mirosława Żłobińska

Copyright © 2009 by

Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego

Wszelkie prawa zastrzeżone

**ISSN 0208-6336**

**ISBN 978-83-226-1915-5**

Wydawca

**Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego**

**ul. Bankowa 12B, 40-007 Katowice**

[www.wydawnictwo.us.edu.pl](http://www.wydawnictwo.us.edu.pl)

e-mail: [wydawus@us.edu.pl](mailto:wydawus@us.edu.pl)

---

Wydanie I. Ark. druk. 8,25. Ark. wyd. 11,0.

Papier offset. kl. III, 90 g Cena 18 zł

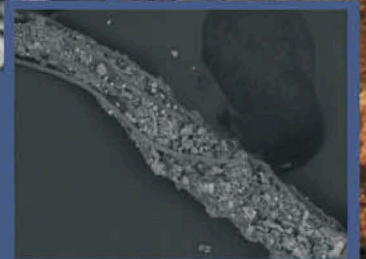
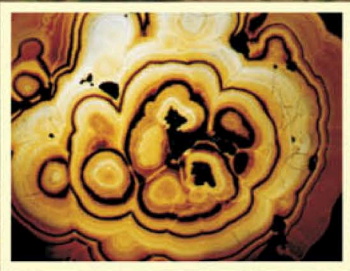
Łamanie: Pracownia Składu Komputerowego

Wydawnictwa Uniwersytetu Śląskiego

Druk i oprawa: SOWA Sp. z o.o.

ul. Hrubieszowska 6a, 01-209 Warszawa

Cena 18 zł



ISSN 0208-6336  
ISBN 978-83-226-1915-5