



Bar, miedź, cynk i ołów w glebach strefy hiperogenicznej Radzimowic w Górach Kaczawskich

Maciej Swęd¹



Barium, copper, zinc and lead in soils of Radzimowice supergene zones in the Kaczawa Mountains. Prz. Geol., 65: 487–495.

Abstract. The paper presents chemical investigations of barium, copper, zinc and lead contents in soils formed on weathering wastes of the abandoned Radzimowice deposit in the Kaczawa Mountains. These soils are classified to technosoils. The mud-clay fraction was subject to chemical investigations. The amount of metals were compared with the allowable values provided in the regulation of the Minister of the Environment of 2002, and with the geochemical background values accepted in this paper as average amounts of metals in unpolluted soils in Poland. The concentrations of lead and zinc are higher than the concentration of copper which is the main component of this deposit. The concentrations of these metals were analyzed on the background of the distribution of the individual fractions in soil profiles.

Keywords: Radzimowice deposit, soils, chemical investigations, hypergenic zones, geochemical background

Obszary dawnego górnictwa kruszcowego z racji udostępnienia głębszych partii złoża stanowią miejsca wzmożonego wietrzenia chemicznego, które uwalnia wiele szkodliwych pierwiastków i włącza je do obiegu geochemicznego w danej okolicy. Często ulegają one sorpcji przez koloidy pochodzenia nieorganicznego oraz organicznego, wchodząc w skład gleb, co skutkuje znacznym podwyższeniem ich stężenia, często przekraczającym dopuszczalne normy zawartości poszczególnych metali. Miejsca te powinny być na bieżąco monitorowane pod kątem zawartości pierwiastków chemicznych szkodliwych dla środowiska, których koncentracja często ulega zmianie w ciągu roku.

Celem przeprowadzonych badań była charakterystyka chemizmu gleb rozwiniętych na hałdach dawnego górnictwa kruszcowego w Radzimowicach pod kątem zawartości w nich pierwiastków, takich jak bar, miedź, cynk i ołów, oraz analiza porównawcza otrzymanych wyników z tłem geochemicznym i dopuszczalnymi zawartościami tych metali w glebach Polski, wraz ze wskazaniem ich źródła pochodzenia. Do celów pracy należało również przeanalizowanie wyników zawartości badanych pierwiastków, które otrzymano dzięki wykorzystaniu dwóch metod badawczych (XRF oraz MIP-OES) różniących się zakresami wykrywalności.

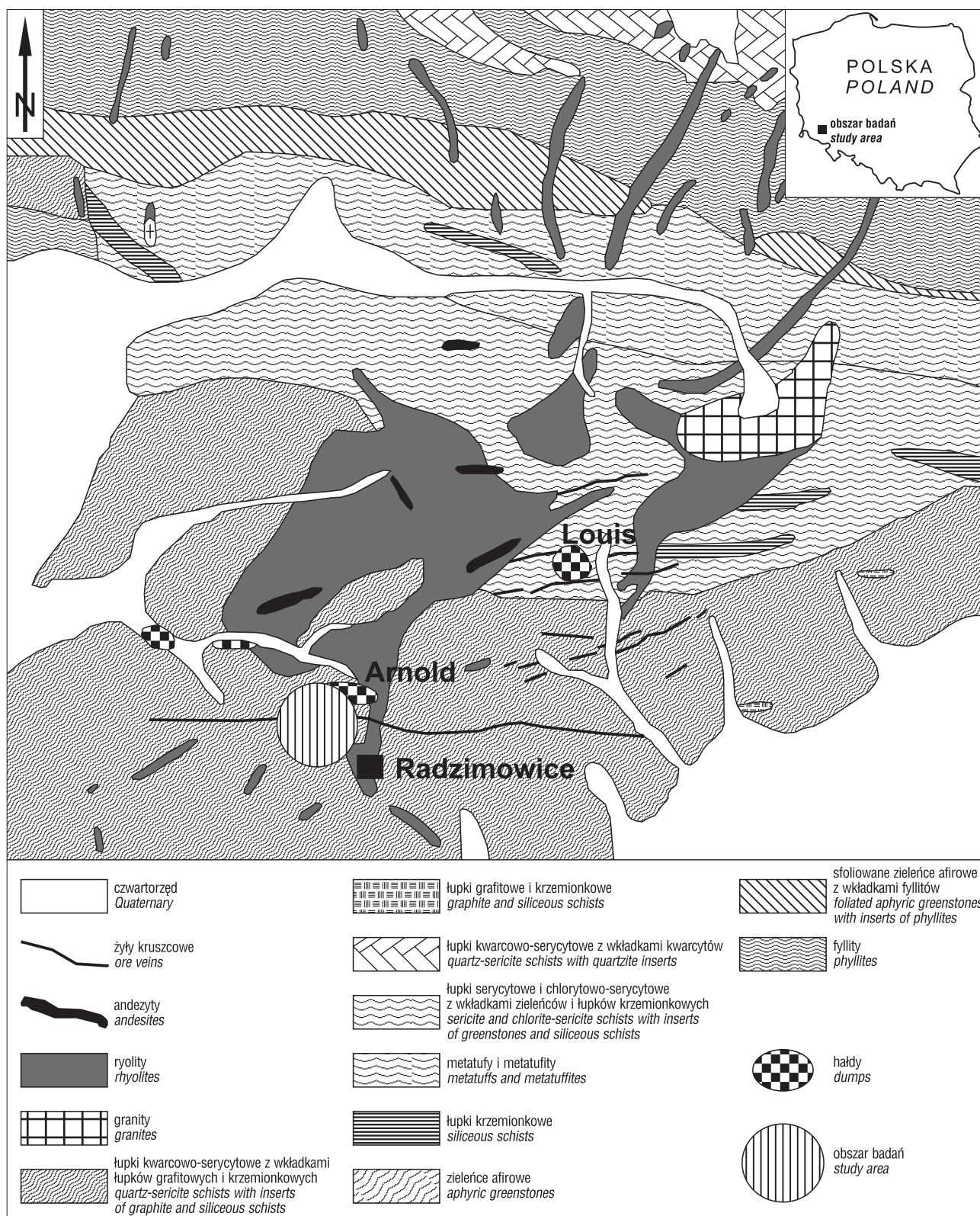
LOKALIZACJA I BUDOWA GEOLOGICZNA OBSZARU BADAŃ

Radzimowice (dawną niemiecką nazwą Altenberg – w tłumaczeniu Stara Góra) to stara osada górnicza położona we wschodniej części Gór Kaczawskich (Sudety Zachodnie) na południowych stokach góry Żeleźniak (664 m n.p.m.). Pod względem geologicznym złożo Stara Góra jest zlokalizowane w południowo-wschodniej części metamorfiku kaczawskiego, w jednostce Radzimowic (Manecki, 1965; Muszyński, 1994; Mikulski, 1999). Strukturalnie

złożo przynależy do antykliny Bolków–Wojcieszów o przebiegu wschód–zachód (Manecki, 1965). Pod względem litologicznym przeważają epimetamorficzne łupki kwarcowo-serycytowe, tzw. łupki radzimowickie, które jednocześnie budują jądro tej antykliny. W łupkach radzimowickich występują wkładki łupków grafitowych oraz krzemionkowych (Manecki, 1965; Mikulski, 2005; Siuda, 2012; Cwojdziański, Kozdrój, 2011). Ku północy łupki radzimowickie ustępują epimetamorficznym łupkom serycytowym i serycytowo-chlorytowym z wkładkami zieleńców i łupków krzemionkowych, są to tzw. łupki z Chmielarza (ryc. 1) (Kryza, Muszyński, 1992). Protolitem wyżej wymienionych skał były dolnopaleozoiczne skały wulkaniczne oraz osady silikoklastyczne, które najpierw pod koniec dewonu i na początku karbonu w warunkach facji glaukofanowej uległy metamorfizmowi wysokociśnieniowemu, a w trakcie trwania orogenezy warwscyjskiej na początku karbonu podlegały diaforezie i w warunkach facji zieleńcowej przeobraziły się we wspomniane łupki metamorficzne (Kryza, Muszyński, 2003; Kryza i in., 2011). W późnym karbonie (312 mln) w łupki metamorficzne intruzja Żeleźniaka, która jest złożona przede wszystkim z ryolitów (Mikulski, Williams, 2014).

Mineralizacja polimetaliczna złoża Stara Góra ma formę żył kwarcowo-węglanowo-siarczkowych, które przebiegają głównie w łupkach radzimowickich oraz częściowo w skałach magmowych – ryolitach. Żyły kruszonośne zapadają stromo (60–85°) w kierunku północnym, rzadziej w kierunku południowym, ich przebieg jest zbliżony do równoleżnikowego. Pierwotna mineralizacja kruszczowa występuje zarówno w żyłach kruszonośnych, jak i w formie impregnacji w otaczających skałach płonnych, które są silnie zmienione przez roztwory hydrotermalne (Manecki, 1965; Mikulski, 2007). Głównymi minerałami kruszczowymi są: piryt, arsenopiryt, chalkopiryt, sfaleryt, galena, markasyt, tetraedryt, boulangeryt, bournonit, złoto rodzime

¹ Instytut Geologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Bogumiła Krygowskiego 12, 61-680 Poznań; maciej.swed@amu.edu.pl.



Ryc. 1. Budowa geologiczna obszaru badań (Mikulski 1999, 2005; Siuda, 2012)
 Fig. 1. Geological structure of the study area (Mikulski, 1999, 2005; Siuda, 2012)

i in. (Maneck, 1965; Sylwestrzak, Wołkowicz, 1985; Mikulski, 1999, 2005; Siuda, 2012; Siuda, Kruszewski, 2013).

Gleby wykształcone na hałdach poeksploatacyjnych, zgodnie z klasyfikacją Międzynarodowego Towarzystwa Gleboznawczego, należą do gleb technogenicznych (*technogenic soils*).

METODY BADAŃ

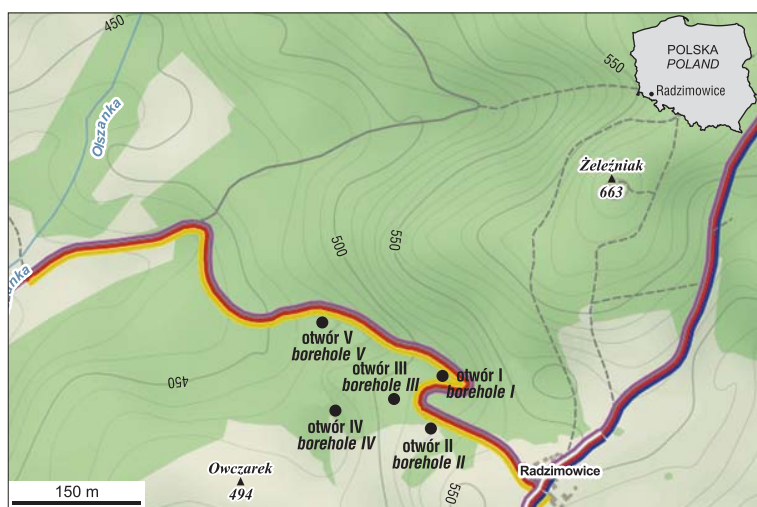
Próbki gleb oznaczone symbolami od I do V (tab. 1) zostały pobrane z pięciu płytkich otworów (do 0,8 m) wykonanych za pomocą świdra ręcznego na południowych i zachodnich zboczach góry Żeleźniak, w bliskim sąsiedztwie hałdy poeksploatacyjnej (ryc. 2). Osady przebadano

pod względem składu ziarnowego oraz chemicznego. Odczyn pH oznaczono za pomocą pehametru firmy Miedicald, model MAT 1202-SM, dla każdej próbki przeprowadzono dwukrotne oznaczenie pH. Badaniom chemicznym została poddana frakcja <0,063 mm, którą uzyskano w trakcie ręcznego przemywania przez sito o wymiarze oczek 0,063 mm, z zastosowaniem wody destylowanej. Następnie przesiany materiał przelano do odpowiednio oznaczonych cylindrów i po przejściu z zawiesiny w osad oraz wysuszeniu w temperaturze 40°C z każdej próbki pozyskano 10 g osadu przeznaczonego do badań chemicznych. Oznaczenie metali przeprowadził prof. dr hab. Przemysław Niedzielski w Zakładzie Chemii Analitycznej na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Metale zostały oznaczone za pomocą aparatury do fluorescencji rentgenowskiej (XRF) model Tracer III, Bruker USA (trzykrotny pomiar dla każdej próbki), oraz z wykorzystaniem emisyjnej spektrometrii ze wzbudzeniem w plazmie mikrofalowej (MIP-OES) model MP-AED, Agilent USA. W celu wyekstrahowania pierwiastków przeznaczonych do oznaczenia metodą MIP-OES z każdej próbki pozyskano dwie naważki osadu 1 g ±0,01 g. Następnie jedną naważkę zalano 2-molowym kwasem solnym w ilości 20 ml, a drugą 15 ml wody królewskiej. Zakresy detekcji dla metody XRF oraz MIP-OES wynoszą odpowiednio: >1 mg/kg oraz >0,01 mg/kg.

Tab. 1. Otwory badawcze wraz z głębokościami pobrania próbek gleb

Table 1. Chartres boreholes and sampling depths

Nr otworu <i>Borehole No.</i>	Nr próbki <i>Sample No.</i>	Głębokość pobrania próbki [cm] <i>Sampling depth [cm]</i>
1	IA	20
	IB	80
2	IIA	60
3	IIIA	20
4	IVA	20
	IVB	40
	IVC	60
5	VA	20
	VB	40



Ryc. 2. Mapa obszaru badań wraz z rozmieszczeniem otworów glebowych (google maps)

Fig. 2. Map of the study area with holes soil boreholes (google maps)

Oznaczenie pH metodą potencjometryczną

Analizowane profile glebowe wykazują pH w zakresie od 3,70 do 6,33. Większość z nich przyjmuje wartości w zakresie pH 4–6 (tab. 3). Pod względem odczynu pH analizowane profile przyjmują wartości charakterystyczne dla gleb silnie kwaśnych (<5,0) do kwaśnych (5,5–6,0). Tylko jeden poziom glebowy IB o wartości pH > 6,0 można zaliczyć do gleb lekko kwaśnych (tab. 2 i 3).

Granulometria

Faza stała badanych profili glebowych jest polidispersyjna oraz heterodispersyjna. Utwory mineralne osadu ziarnowego złożone są zarówno z części szkieletowej ($d > 2$ mm), jak i ziemistej ($d \leq 2$ mm). Frakcja o średnicy ziaren <0,063 mm nie została rozdzielona na frakcję aleurytową oraz pelitową, dlatego nie jest znany udział procentowy tych dwóch frakcji w badanych profilach. W próbkach IA, IB, IVC i IVC część szkieletowa dominuje w składzie granulometrycznym nad częścią ziemistą, natomiast w IIA, IVA oraz w profilu V w próbkach A i B frakcja pefitowa stanowi niewielki udział procentowy w szkielecie ziarnowym. W próbce IIIA udział procentowy części szkieletowej oraz ziemistej jest podobny i bliski 50% wag. (ryc. 3).

BADANIA CHEMICZNE

Wyniki badań chemicznych (jakościowych oraz ilościowych) Ba, Cu, Zn i Pb zostały omówione pod kątem zastosowanych metod badawczych, różniącymi się zakresem detekcji oraz odmienną pozycją badanych metali w sieci krystalicznej minerałów.

Oznaczenie pierwiastków (Ba, Cu, Zn i Pb) przy zastosowaniu spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej – XRF

Bar (Ba). Minimalna zawartość tego pierwiastka została odnotowana w próbce IIIA i wynosi 734 mg/kg, a maksymalną zawartość wynoszącą 6789 mg/kg odnotowano w próbce VA. W niemal wszystkich próbkach zawartość baru mieści się w zakresie 3000–7000 mg/kg. Najwyższe zawartości Ba osiąga w otworze piątym, jego ilość nieznacznie maleje wraz z głębokością. Średnia arytmetyczna zawartości tego metalu we wszystkich badanych próbkach wynosi 4421,88 mg/kg (tab. 3).

Miedź (Cu). Minimalną wartość wynoszącą 67 mg/kg miedź osiąga w próbce IIA, natomiast maksymalną zawartość stwierdzono w VA i wynosi ona 5678 mg/kg. Koncentracje Cu w badanych otworach glebowych są bardzo zróżnicowane, ich średnia arytmetyczna to 1639 mg/kg. Podobnie jak w przypadku baru, miedź osiąga najwyższe koncentracje w próbkach VA i VB (tab. 3).

Cynk (Zn). Minimalną wartość 157 mg/kg metal ten osiąga w próbce IVA, a maksymalną 8374 mg/kg w próbce VA. Podobnie jak w przypadku poprzednio omówionych metali, rozpiętość koncentracji cynku w badanych glebach jest bardzo duża i na ogół jego zawartość wynosi mniej niż 1000 mg/kg. Średnia koncentracja

Zn wynosi 1 597,33 mg/kg. Tylko w jednej próbce jego zawartość przekracza 8000 mg/kg (tab. 3).

Ołów (Pb). Maksymalna jego zawartość – 44 482 mg/kg, została stwierdzona w próbce VB, a minimalna – wynosząca 198 mg/kg – w próbce IIA. Znacznie podwyższonymi koncentracjami tego metalu charakteryzują się otwory: pierwszy (>2000 mg/kg), trzeci (>6000 mg/kg) oraz piąty (>40 000 mg/kg). Średnia zawartość tego pierwiastka w badanych otworach glebowych wynosi 11 424,22 mg/kg (tab. 3).

Rozmieszczenie poszczególnych metali w profilach glebowych zostało przedstawione na rycinie 4.

Oznaczenie pierwiastków (Ba, Cu, Zn i Pb) przy zastosowaniu atomowej spektrometrii emisyjnej z wzbudzeniem plazmowym MIP-OES

Wyniki przeprowadzonej analizy chemicznej zostały podzielone na część dotyczącą metali słabiej (ekstrakcja kwasem solnym HCl) oraz silniej związanych z badaną frakcją spławialną (ekstrakcja *aqua regia* – AR).

Bar (Ba). Najniższe koncentracje bar osiąga w próbce IVA – 36 mg/kg (HCl) oraz 144 mg/kg (AR), a maksymalne koncentracje zostały odnotowane w próbce IIIA oraz VA w wysokości: 238 mg/kg (HCl) oraz 384 mg/kg (AR). Jest

Tab. 2. Klasyfikacja gleb pod względem odczynu pH (Mocek, 2015)

Table 2. Classification of soils according to pH reaction (Mocek, 2015)

Odczyn gleby <i>Soil reaction</i>	pH
Silnie kwaśny / <i>Strongly sour</i>	<5,0
Kwaśny / <i>Sour</i>	5,0–6,0
Lekko kwaśny / <i>Slightly sour</i>	6,1–6,7
Obojętny / <i>Neutral</i>	6,8–7,4
Zasadowy / <i>Alkaline</i>	>7,4

to jedyny przypadek w analizowanym materiale, kiedy maksymalne wartości metali słabiej i silniej związanych z frakcją spławialną zostały stwierdzone w dwóch różnych próbkach pochodzących z innych otworów glebowych. Średnia koncentracja Ba na badanym obszarze wynosi 135,33 mg/kg (HCl) oraz 279 mg/kg (AR) (tab. 3).

Miedź (Cu). Minimalna koncentracja miedzi została stwierdzona w próbce IIA – 31 mg/kg (HCl) oraz 33 mg/kg (AR) (tab. 3), a maksymalną zawartość odnotowano w próbce VA – 2117 mg/kg (HCl) oraz 3400 mg/kg (AR) (tab. 3). Średnia zawartość Cu na badanym obszarze wynosi: 680,22 mg/kg (HCl) oraz 1019,11 mg/kg (AR). Koncentracje tego metalu w badanych glebach są bardzo zróżnicowane – od wartości nie przekraczających 100 mg/kg po bardzo wysokie koncentracje znacznie przewyższające 1000, a nawet 2000 mg/kg (tab. 3).

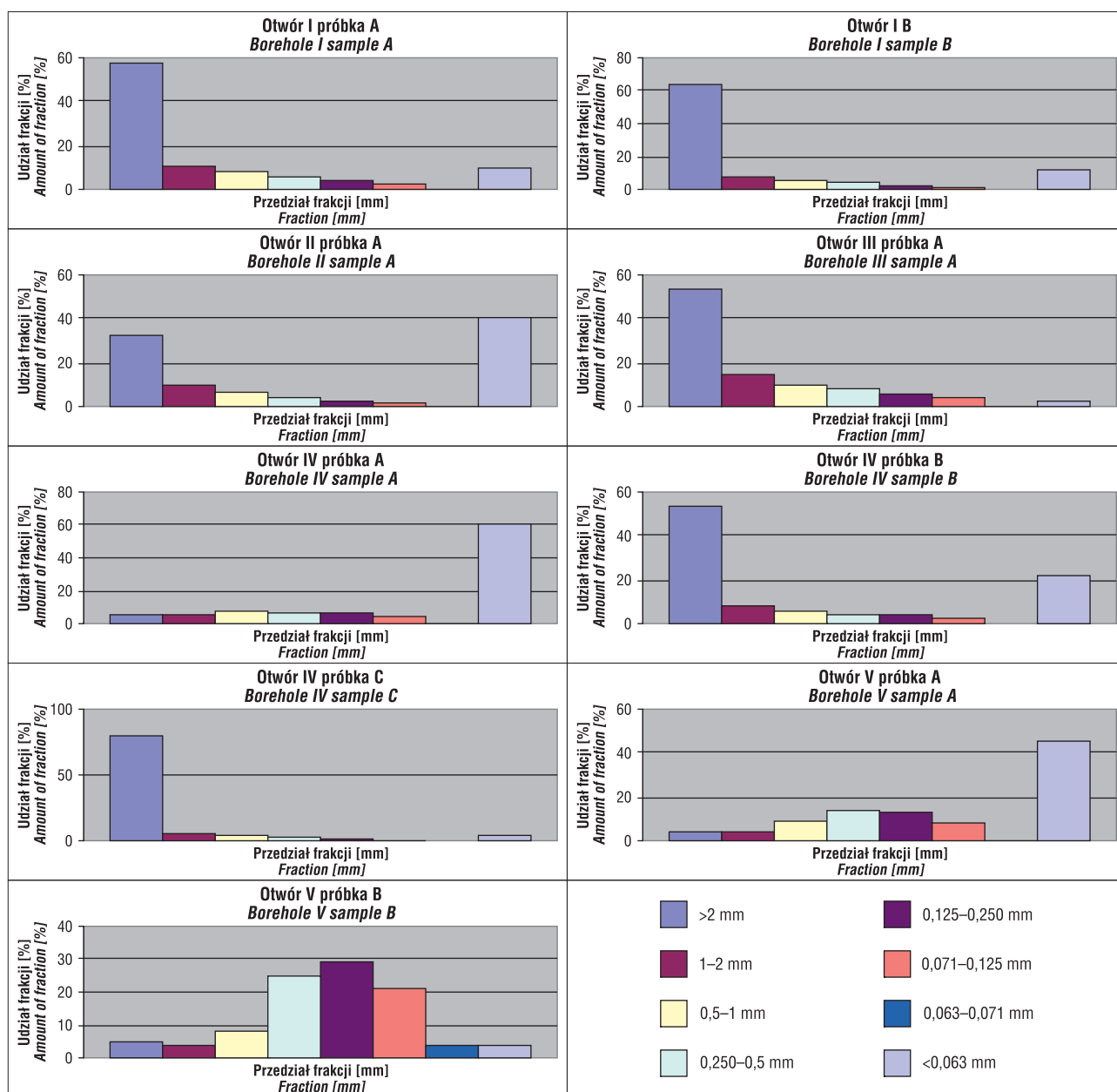
Cynk (Zn). Minimalna zawartość tego metalu wynosi 76 mg/kg (HCl) oraz 116 mg/kg (AR) i została stwierdzona w próbce IVA, a maksymalna 1 262 mg/kg (HCl) oraz 1474 mg/kg (AR) w próbce IB. Średnia koncentracja Zn w glebach na badanym obszarze wynosi odpowiednio: 496 mg/kg (HCl) oraz 592,88 mg/kg (AR). Podobnie jak w przypadku baru i miedzi, koncentracje cynku są bardzo zróżnicowane i wahają się od wartości zbliżonych do 100 mg/kg do znacznie przekraczających 1000 mg/kg (tab. 3).

Ołów (Pb). Najniższą koncentrację metal ten osiąga w próbce IIA – 104 mg/kg (HCl) oraz 111 mg/kg (AR). Maksymalne zawartości na poziomie 28 206 mg/kg (HCl) oraz 35 633 mg/kg (AR) zostały stwierdzone w próbce VB. Średnia wartość Pb w opisywanych glebach strefy hiperogenicznej wynosi: 7400,11 mg/kg (HCl) oraz 8986,77 mg/kg (AR). Najwyższe koncentracje ołowiu osiąga w otworze pierwszym (>2000 mg/kg), trzecim (>4000 mg/kg) oraz piątym, przekraczając wartość 20 i 30 tys. mg/kg. W otworze drugim jego stężenia wynoszą nieco powyżej 100 mg/kg, co oznacza najwyższe wahania koncentracji tego metalu spośród wyżej opisanych (tab. 3).

Tab. 3. Odczyn (pH) i wyniki analiz chemicznych próbek gleb [mg/kg]

Table 3. The pH and results of chemical analysis of soil samples [mg/kg]

Próbka <i>Sample</i>	Ba			Cu			Zn			Pb			pH – 1. <i>First measurement of pH</i>	pH – 2. <i>Second measurement of pH</i>
	XRF	MIP-OES HCl	MIP-OES AR	XRF	MIP-OES SHCl	MIP-OES AR	XRF	MIP-OES HCl	MIP-OES AR	XRF	MIP-OES HCl	MIP-OES AR		
<i>Otwór I / Borehole I</i>														
A	4132	96	299	567	298	323	984	702	761	2621	2354	2462	5,86	6,26
B	4746	135	311	1345	790	966	1724	1262	1474	2961	2519	2705	6,33	6,04
<i>Otwór II / Borehole II</i>														
A	3173	229	329	67	31	33	528	133	204	198	104	111	5,35	5,4
<i>Otwór III / Borehole III</i>														
A	734	238	346	1567	855	1117	1203	742	990	6307	4566	5011	4,65	4,52
<i>Otwór IV / Borehole IV</i>														
A	6097	36	144	89	44	52	157	76	116	782	544	573	4,82	4,66
B	3587	65	165	96	57	66	209	93	136	791	384	406	4,23	4,15
C	3993	60	152	108	81	88	162	101	128	199	122	126	4,52	4,3
<i>Otwór V / Borehole V</i>														
A	6789	135	384	5678	2117	3400	8374	651	678	44 477	27 802	33 854	3,79	3,9
B	6546	224	381	5234	1849	3127	1035	704	849	44 482	28 206	35 633	3,85	3,7



Ryc. 3. Udział procentowy poszczególnych frakcji w szkielecie ziarnowym
Fig. 3. Fraction percentage in the tested samples

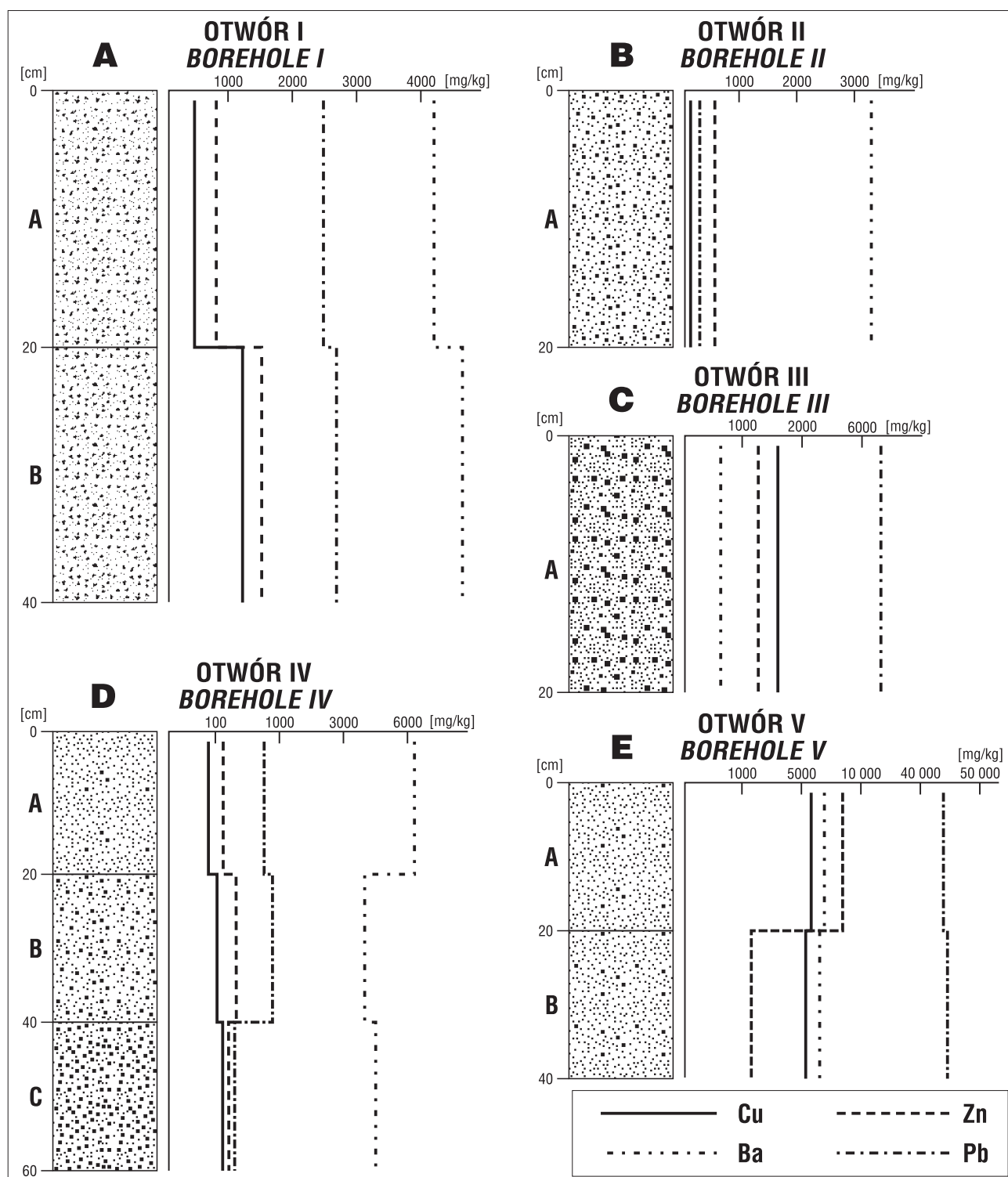
DYSKUSJA I INTERPRETACJA

Badane gleby, wykształcone na hałdach poeksploatacyjnych oraz w ich najbliższym sąsiedztwie, charakteryzują się znacznie podwyższonymi koncentracjami baru, miedzi, cynku i ołowiu, których źródłem są minerały kruszcowe budujące główną masę złoża. Stanowią one znaczne zagrożenie dla życia ludzi i zwierząt, ale jednocześnie są barierą geochemiczną, która ogranicza transport tych metali do wód podziemnych oraz powierzchniowych. W dalszej części tego rozdziału koncentracje metali zostały porównane z dopuszczalnymi zawartościami w glebach Polski oraz do regionalnego tła geochemicznego, które obrazuje stopień podwyższenia kłarków tych metali w stosunku do ich przeciętnej zawartości w niezanieczyszczonych glebach Polski. Ta przeciętna zawartość została przyjęta jako tło geochemiczne. Wartości danego pierwiastka przekraczające górną granicę dozwolonego dla niego tła geochemicznego tworzą pozytywną anomalię

geochemiczną, natomiast znajdujące się poniżej dolnej granicy tworzą negatywną anomalię geochemiczną (Skowroński, 2007).

Dopuszczalne stężenia pierwiastków określono w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (Rozporządzenie, 2002; tab. 4). Materiał badawczy ze względu na pochodzenie (tereny pogórnice) został zaklasyfikowany do grupy C (tereny przemysłowe, użytki kopalne, tereny komunikacyjne). Są to gleby ciężkie, w których analizie poddano frakcję spławialną.

Akceptowalna koncentracja dla Ba wynosi 1000 mg/kg. W przypadku badanych gleb bar znacznie przekracza dopuszczalną granicę we wszystkich otworach z wyjątkiem próbki IIIA. Metal ten występuje jako pierwiastek główny, został on w tak znacznych ilościach wykryty za pomocą analizy XRF, natomiast w analizach MIP-OES, której dolna granica detekcji jest znacznie niższa (>0,01 mg/kg), żadna wartość nie przekroczyła dopuszczalnej koncentracji.



Ryc. 4. Rozmieszczenie baru, miedzi, cynku i ołowiu w profilach glebowych (wyniki analizy XRF): A – otwór I; B – otwór II; C – otwór III; D – otwór IV; E – otwór V

Fig. 4. Distribution of barium, copper, zinc and lead in soil profiles (XRF analysis results): A – borehole I; B – borehole II; C – borehole III; D – borehole IV; E – borehole V

cji. Średnia zawartość Ba w glebach świata mieści się w zakresie od 362 do 580 mg/kg. W rolniczych glebach Polski średnie koncentracje tego metalu wahają się w granicach od 20 do 130 mg/kg (Kabata-Pendias, Szteke, 2012). Bar w stosunku do przyjętego tła geochemicznego w większości analizowanych gleb tworzy wyraźną pozytywną anomalię geochemiczną. Źródłem tego pierwiastka mogą być zarówno minerały skałotwórcze, w których bar może

podstawiać potas z powodu podobnego promienia jonowego, jak i siarczki oraz siarkosole ołowiu, w szczególności galeny, w której ołów częściowo może być zastępowany przez bar, co również wynika z podobnego promienia jonowego tych pierwiastków. W złożu znajduje się również baryt, który mógł powstać zarówno w efekcie procesów hydrotermalnych, jak i w wyniku łączenia się z tym metalem siarczanowego anionu złożonego.

Tab. 4. Dopuszczalne koncentracje metali ciężkich w glebach w mg/kg (Rozporządzenie, 2002)
Table. 4. Allowable concentrations of heavy metals in soils in mg/kg (Rozporządzenie, 2002)

Zanieczyszczenie Contamination	Grupa Group A	Grupa B / Group B					Grupa C / Group C			
		Głębokość [m p.p.t.] Depth [m b.g.l.]								
		0,0–0,3	0,3–15,0		>15		0–2	2,0–15,0		
		Wodoprzepuszczalność gruntów [m/s] Soil permeability [m/s]								
			do up to	poniżej below	do up to	poniżej below		do up to	poniżej under	
			1*10 ⁻⁷		1*10 ⁻⁷			1*10 ⁻⁷		
Metale / Metals										
Arsen Arsenic	20	20	20	25	25	55	60	25	100	
Bar Barium	200	200	250	320	300	650	1000	300	3000	
Chrom Chromium	50	150	150	190	150	380	500	150	800	
Cyna Tin	20	20	30	50	40	300	350	40	300	
Cynk Zinc	100	300	350	300	300	720	1000	300	3000	
Kadm Cadmium	1	4	5	6	4	10	15	6	20	
Kobalt Cobalt	20	20	30	60	50	120	200	50	300	
Miedź Copper	30	150	100	100	100	200	600	200	1000	
Molibden Molybdenum	10	10	10	40	30	210	250	30	200	
Nikiel Nickel	35	100	50	100	70	210	300	70	500	
Ołów Lead	50	100	100	200	100	200	600	200	1000	
Rtęć Mercury	0,5	2	3	5	4	10	30	4	50	

Dopuszczalna koncentracja miedzi w glebach wynosi 600 mg/kg. Wyniki otrzymanych analiz chemicznych przekraczają ustaloną wartość w próbkach IB, IIIA oraz we wszystkich próbkach pozyskanych z otworu piątego. Widoczna jest tendencja znacznie podwyższonych koncentracji Cu wyekstrahowanej wodą królewską aniżeli kwasem solnym, który sprowadza do roztworu miedź słabiej związaną z frakcją spławialną. Wyniki analiz chemicznych wykonanych metodą XRF dają wyższe koncentracje Cu niż te wykonane metodą MIP-OES. Miedź w glebach Polski występuje średnio w ilości od 14 do 109 mg/kg (Kabata-Pendias, 2012). Na tle tych danych przyjętych jako tło geochemiczne, metal ten tylko w próbkach pochodzących z otworu pierwszego, trzeciego i piątego tworzy wyraźną anomalię pozytywną. Miedź należy do pierwiastków sulfofilnych, a jej źródłem w badanych glebach są minerały kruszcowe złoża w Radzimowicach (chalkopiryt, bornit, kowelin). Jest metalem wybitnie mobilnym, jednak w obecności materii organicznej (głównie kwasów fulwowych oraz huminowych) ulega zwiększonej sorpcji (Mocek, 2015). Podwyższone koncentracje tego pierwiastka są wypadkową ilości miedzi uwolnionej w procesie wietrzenia z pierwotnej mineralizacji kruszcowej, włączenia jej w strukturę minerałów hipergenicznych oraz odprowadzenia ze środowiska w postaci roztworów rzeczywistych. Podwyższone

koncentracje miedzi w glebach z Radzimowic są związane również z jej sorpcją przez wodorotlenki żelaza, które tworzą warstewkę na cząstkach minerałów ilastych (Migaszewski, Gałuszka, 2016).

Dopuszczalna koncentracja cynku w glebach Polski wynosi 1000 mg/kg. Podobnie jak w przypadku miedzi, wartość tę cynk przekracza w próbkach IB, IIIA oraz VA i VB, jednak wyniki analizy XRF przewyższają wartość graniczną. Średnia koncentracja tego metalu (1597,33 mg/kg), będąca średnią arytmetyczną obliczoną z danych uzyskanych metodą XRF, znacznie przekracza dopuszczalną granicę 1000 mg/kg, co nie zostało zaobserwowane w analizach MIP-OES. Oznacza to, że Zn występuje w znacznych ilościach, mieszcząc się w zakresie detekcji XRF, zaś metoda MIP-OES nie jest miarodajna dla określenia ilości tego metalu. Średnia zawartość cynku w niezanieczyszczonych glebach Polski wynosi od 50 do 100 mg/kg (Kabata-Pendias, Szteke, 2012). Na tle podanych wyżej wartości tworzy on wyraźną pozytywną anomalię geochemiczną z wyjątkiem dwóch wyników analizy MIP-OES (wyniki przy zastosowaniu do roztwarzania HCl) w próbkach IVA i IVB. Koncentracje tego pierwiastka w każdym przypadku są wyższe przy użyciu metody XRF niż metody MIP-OES, co sugeruje, że w tych próbkach występuje on przede wszystkim jako metal główny, a nie śladowy. Źródłem Zn w anali-

zowanych otworach glebowych jest najczęściej sfaleryt, a w mniejszym stopniu wurchyt (Mikulski, 2005; Siuda, 2012; Siuda, Kruszewski, 2013). Podobnie jak pozostałe metale cynk jest sorbowany zwłaszcza przez minerały ilaste, tleno-wodorotlenki żelaza i manganu oraz materię organiczną, która może się przyczynić do znacznie wyższych koncentracji tego pierwiastka, niż jego stężenie w złożu, na którym ta gleba się rozwinęła (Polański, 1988).

Ostatnim metalem, który wykazuje najwyższą koncentrację w badanych utworach, jest ołów. Dopuszczalna jego zawartość w glebach Polski nie powinna przekraczać 600 mg/kg. W przypadku analizowanych gleb wartość ta jest wyższa w próbkach IA i IB (wyniki analizy XRF oraz MIP-OES), IIIA (wyniki analizy XRF oraz MIP-OES), IVA i IVB (wyniki analizy XRF) oraz w próbkach VA i VB (wyniki analizy XRF oraz MIP-OES). Koncentracja Pb w otworze piątym wyraźnie zaburza jego średnią zawartość liczoną ze wszystkich otworów glebowych, co może być spowodowane występowaniem w tym miejscu fragmentów mocno zwietrzałej galeny. Średnia zawartość ołowiu w glebach z okolicy hałdy poeksploatacyjnej w badaniach wykonanych za pomocą XRF 19-krotnie przekracza wartość graniczną. Natomiast w niezanieczyszczonych glebach Polski wynosi 13,6 mg/kg (Kabata-Pendias, Szteke, 2012). We wszystkich otworach glebowych Pb tworzy wyraźną anomalię pozytywną. Pierwiastek ten spośród wszystkich innych metali śladowych osiąga najwyższe koncentracje w analizowanych glebach. Źródłem ołowiu w omawianym złożu w Radzimowicach są głównie siarczki ołowiu, galena oraz występujące rzadziej siarkosole, takie jak: boulangeryt, bournonit, meneghinit, jamesonit (Mikulski, 2005; Siuda, 2012; Siuda, Kruszewski, 2013). Na przykładzie tego metalu widać dyferencjację geochemiczną pierwiastków. Pierwotnie wszystkie te metale występowały w jednym złożu, ale w wyniku różnic krystalochemicznych poszczególnych pierwiastków podczas procesu wietrzenia doszło do ich rozdziału. Głównym czynnikiem, który o tym zadecydował jest zdolność migracyjna metali, która z kolei zależy od polaryzacji czynnej poszczególnych pierwiastków. Ołów w większym stopniu niż wyżej omówione metale tworzy w galenie wiązania kowalencyjne. Podczas wietrzenia w dużej części jest unieruchomiony w postaci anglezytu lub cerusytu (Migaszewski, Gałuszka, 2016). Jednak jego część przechodzi do roztworu w formie siarczanu ołowiu i jest wiązana przez materię organiczną oraz minerały ilaste.

Znacznie podwyższone koncentracje metali w glebach należy rozpatrywać nie tylko pod kątem ochrony środowiska, ale również jako ewentualną informację o złożu, które albo znajduje się w bliskim sąsiedztwie badanych gleb (anomalia geochemiczna fałszywa), albo bezpośrednio pod nimi (anomalia geochemiczna rzeczywista) (Skowroński, 2007). W przypadku wyżej omówionych gleb zostały wyróżnione anomalie pozytywne dla Ba, Cu, Zn i Pb, z czego trzy ostatnie są najistotniejsze. Znacznie podwyższenie koncentracji metali w badanych glebach w stosunku do przeciętnej ich zawartości w niezanieczyszczonych glebach Polski (przyjęte tło geochemiczne) stanowi informację o polimetalicznym złożu miedzi, cynku i ołowiu, które znajduje się w bliskim sąsiedztwie obszaru badań. Badanych gleb nie można jednak rozpatrywać pod kątem geochemii prospekcyjnej, ponieważ są one uformowane na

wałdach poeksploatacyjnych, w których występujące minerały kruszcowe zostały już wydobyte i są narażone na oddziaływanie czynników wietrzenia chemicznego oraz przeobrażenia w trwałe w określonych warunkach fazy mineralne. Gleby te stanowią natomiast barierę geochemiczną, która częściowo unieruchamia uwolnione z sieci krystalicznej kruszców metale i redukuje ich migrację do otaczających hałdę wód powierzchniowych oraz podziemnych (Migaszewski, Gałuszka, 2016). Gleby o podwyższonym procentowym udziale frakcji spławialnej mogą być formą rekultywacji złoża. Wynika to z dużej powierzchni sorpcyjnej jaką posiada poziom próchniczny gleby, zawierający w swoim składzie cząstki minerałów ilastych, wodorotlenków żelaza oraz manganu, a przede wszystkim materiał organiczny, w tym kwasy fulwowe i huminowe. Wszystkie te składniki występują w postaci koloidu, którego charakterystyczną cechą jest sorpcja pierwiastków uwolnionych z sieci krystalicznych pierwotnych minerałów nie związanych w trwałe minerały hipergeniczne.

Badania nie wykazały zawartości arsenu oraz znacznie zaniżoną zawartość miedzi w stosunku do koncentracji cynku i ołowiu. Arsen i miedź stanowiły dominujące pierwiastki złoża w Radzimowicach, które było przedmiotem wielowiekowej eksploatacji. Wyniki te wskazują kierunek prowadzenia badań geochemicznych gleb wykształconych w bliskim sąsiedztwie obszarów historycznej oraz współczesnej eksploatacji, które nie koniecznie powinny koncentrować się na analizie głównych pierwiastków znajdujących się w złożu, ale zwłaszcza na pierwiastkach, które często stanowią składnik towarzyszący złoża. Wynika to z ich właściwości geochemicznych w danych warunkach fizykochemicznych, które decydują o uwalnianiu ich z sieci krystalicznych pierwotnych minerałów i przede wszystkim warunkują stopień wiązania we wtórnych minerałach hipergenicznych. Prowadzenie tego typu badań jest bardzo użyteczne w kontekście ochrony środowiska i nie mogą być jednorazowe na danym terenie. Obszary dawnej eksploatacji, takie jak Radzimowice, należy monitorować na bieżąco z powodu sezonowych zmian warunków fizykochemicznych, które często prowadzą do uwalniania do otaczającego środowiska i ponownego unieruchamiania groźnych dla zdrowia metali, takich jak ołów. Badania tego typu mogą mieć zastosowanie w ponownym wykorzystaniu gospodarczym metali, które często w dużych ilościach gromadzą się w minerałach gleb lub wiążą się z cząstkami koloidalnymi poziomu próchnicznego.

WNIOSKI

Wyniki analizy chemicznej próbek gleb pozwalają je zaklasyfikować do gleb technogenicznych. Wykazały one znacznie podwyższone zawartości następujących metali: baru, miedzi, cynku i ołowiu, trzy ostatnie mogą stanowić znaczne zagrożenie dla życia ludzi i zwierząt. Źródłem tych pierwiastków są minerały kruszcowe złoża nagromadzone na hałdach pogórnich w Radzimowicach.

Najwyższe koncentracje badanych metali zostały stwierdzone w próbkach A i B otworu piątego. Wynika to z faktu najwyższego procentowego udziału w ich skielecie ziarnowym części ziemistej.

Najwyższe zawartości spośród analizowanych metali przyjmuje ołów, który tylko w niewielkich ilościach wcho-

dzi w skład mineralizacji pierwotnej, głównie w postaci siarczków oraz siarkosoli.

Średnie zawartości metali w glebach z okolicy złoża Radzimowice znacznie przekraczają dopuszczalne ilości określone w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. (Rozporządzenie, 2002) w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi.

Wszystkie badane metale w stosunku do przyjętego tła geochemicznego, jakim jest zawartość metali w niezanieczyszczonych glebach Polski, wykazują pozytywną anomalie geochemiczną.

Gleby w strefie hipergenicnej o dużej zawartości frakcji ilastej w szkielecie ziarnowym oraz zasobnych w próchnicę i co za tym idzie w związki organiczne stanowią naturalną barierę geochemiczną, ograniczającą migrację pierwiastków.

Wykonywanie analiz chemicznych gleb oraz stwierdzenie anomalnych zawartości wybranych metali może być przesłanką o występowaniu hałdy zarzuconego złoża, samego złoża w podłożu gleby lub w bliskim jej sąsiedztwie.

Autor składa serdeczne podziękowania Pani dr hab. inż. Agacie Duczmal-Czernikiewicz oraz Panu prof. Stanisławowi Lorencowi za cenne uwagi merytoryczne oraz liczne dyskusje naukowe w trakcie powstawania powyższego artykułu. Składam również wyrazy wdzięczności Panu prof. Przemysławowi Niedzielskiemu za okazałą życzliwość oraz pomoc przy realizacji badań chemicznych gleb, bez których nie powstał by ten tekst. Dziękuję Redaktorowi Naczelnemu oraz Recenzentom, których uwagi znacznie przyczyniły się do poprawy jakościowej tej publikacji.

LITERATURA

- CWOJDZIŃSKI S., KOZDRÓJ W. 2005 – Szczegółowa Mapa Geologiczna Polski. PIG-PIB, Warszawa.
- CWOJDZIŃSKI S., KOZDRÓJ W. 2011 – Objasnienia do Szczegółowej Mapy Geologicznej Polski. PIG-PIB, Warszawa.
- KABATA-PENDIAS A., SZTEKE B. 2012 – Pierwiastki śladowe w geosferze. IUNIG-PIB, Puławy: 7–230.
- KRYZA R., MUSZYŃSKI A. 1992 – Pre-Variscan volcanic-sedimentary succession of the central southern Góry Kaczawskie, SW Poland: outline. *Geol. Ann. Soc. Geol. Pol.*, 62: 117–140.
- KRYZA R., MUSZYŃSKI A. 2003 – Kompleks metamorficzny Gór Kaczawskich – fragment waryscyjskiej przyzmy akrecyjnej. *Sudety Zachodnie od wendy do czwartorzędu*: 95–104.
- KRYZA R., WILLNER A.P., MASSONNE H.-J., MUSZYŃSKI A., SCHERTL H.-P. 2011 – Blueschist-facies metamorphism in the Kaczawa Mountains (Sudetes, SW Poland) of the Central European Variscides: P-T constraints from a jadeite-bearing metatrachyte. *Mineral. Mag.*, 75: 241–263.
- MANECKI A. 1965 – Studium mineralogiczno-petrograficzne polimetalicznych żył okolicy Wojcieszowa (Dolny Śląsk). *Wyd. Geologiczne*, Warszawa: 10–11; 27–37.
- MIGASZEWSKI Z., GAŁUSZKA A. 2016 – *Geochemia środowiska*. *Wyd. PWN*, Warszawa: 89–213.
- MIKULSKI S.Z. 1999 – Złoto z Radzimowice w Górach Kaczawskich (Sudety) – nowe dane geochemiczne i mineralogiczne. *Prz. Geol.*, 47: 999–1005.
- MIKULSKI S.Z. 2005 – Geological, mineralogical and geochemical characteristics of the Radzimowice Au-As-Cu deposit from the Kaczawa Mountains (Western Sudetes, Poland): an example of the transition of porphyry and epithermal style. *Mineral. Dep.*, 39: 904–920.
- MIKULSKI S.Z. 2007 – The late variscan gold mineralization in the Kaczawa Mountains, Western Sudetes. *Pol. Geol. Inst. Spec. Pap.*, 22: 1–162.
- MIKULSKI S.Z., WILLIMAS I.S. 2014 – Zircon U-Pb dating of igneous rocks in the Radzimowice and Wielisław Złotoryjski auriferous polymetallic deposits, Sudetes SW Poland. *Ann. Soc. Geol. Pol.*, 84: 213–233.
- MOCEK A. 2015 – *Gleboznawstwo*. *Wyd. PWN*, Warszawa: 189–226.
- MUSZYŃSKI A. 1994 – Kwaśne skały metawulkanogeniczne środkowej części Gór Kaczawskich. *Wyd. Naukowe UAM*, Poznań: 10–16.
- POLAŃSKI A. 1988 – *Podstawy geochemii*. *Wyd. Geologiczne*, Warszawa: 163–475.
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi. *Dz.U. z 2002 r. Nr 165 poz. 1359*.
- SIUDA R. 2012 – Paragenety hipergeniczne złoża Radzimowice (Góry Kaczawskie). *Prz. Geol.*, 60: 442–449.
- SIUDA R., KRUSZEWSKI Ł. 2013 – Recently formed secondary copper as indicators of geochemical conditions in an abandoned mine in Radzimowice (SW Poland). *Geol. Quart.*, 57: 583–599.
- SKOWROŃSKI A. 2007 – *Zarys geochemii prospekcyjnej*. *Wyd. AGH*, Kraków.
- SYLWESTRZAK H., WOŁKOWICZ K. 1985 – Nowy zespół minerałów Sn-W-Mo ze Starej Góry (Dolny Śląsk) i jego znaczenie genetyczne. *Prz. Geol.*, 33: 73–75.

Praca wpłynęła do redakcji 3.11.2016 r.
Akceptowano do druku 11.05.2017 r.