

**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.*

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 mezzo-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 tricolour*, *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 Олькушского 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