

# Skład mineralny i procesy wietrzeniowe w glebach hałd odpadów z wydobycia utlenionych rud cynku

Irena BRUNARSKA<sup>1\*</sup>, Grażyna SZAREK-ŁUKASZEWSKA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institut Nauk Geologicznych, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 3a, 30-387 Kraków*

<sup>2</sup>*Institut Botaniki im. w. Szafera Polskiej Akademii Nauk, ul. Lubicz 46, 31-512 Kraków*

## Wprowadzenie

Polskie rudy cynku i ołowiu występują w utworach wieku triasowego w obrębie jednostki geologicznej zwanej monokliną śląsko-krakowską. W rejonie płytkiego zalegania bogatych złóż, wokół Bolesławia, Bukowna i Olkusza, wydobywane były dwa typy rud: rudy siarczkowe cynku, ołowiu i srebra oraz tak zwane rudy galmanowe cynku (Cabała 2009, Cabała i Badera 2015). Oba typy rud występują w obrębie dolomitów kruszczośnych wieku triasowego. Skład mineralny rud siarczkowych jest stosunkowo prosty, dominują tu siarczki: sfaleryt, markasyt, piryt i galena, rzadziej inne minerały (Harańczyk 1962, Sass-Gustkiewicz i Kucha 2005). Fragmenty złóż siarczkowych występujące w wyniesionych tektonicznie obszarach, podlegały przez ostatnie kilka milionów lat działaniu czynników atmosferycznych powodujących wietrzenie. W efekcie czego powstała strefa utlenienia rud siarczkowych, a w niej rudy utlenione (galmanowe) cynku (Cabała 2009). Głównymi składnikami rud galmanowych są węglanowe minerały cynku takie jak smithsonit a także goethyt i cerusyt (Żabiński 1960). Rzadziej występują hemimorfit i minerały ilaste (glinokrzemiany warstwowe cynku, Coppola

i in. 2009), hydrocynkit, siarczany cynku i ołowiu oraz inne minerały (Żabiński 1960, Cabała 2009).

Na powierzchni terenu pogórniczego w rejonie Olkusza zgromadzone są głównie odpady poflotacyjne z procesu wzbogacania rud siarczkowych, pochodzących ze współczesnego ich wydobycia w kopalni podziemnej oraz odpady wydobywcze (pogórniczne) z odkrywkowego wydobycia rud galmanowych w XIX i XX wieku (Liszka i Świć 2013). Miliony ton tych odpadów zalegają na różnej wielkości składowiskach (hałdach). W krajobrazie rejonu wyróżnia się nadal czynne składowisko odpadów poflotacyjnych (rozległa hałda o wysokości ok. 50 m n.p.t). Natomiast procesy wietrzenia i erozji oraz kolejne etapy rekultywacji spowodowały, że hałdy odpadów pogórnicznych nieznaczają się już wyraźnie w morfologii terenu. Porasta je różnorodna roślinność powstała albo na drodze naturalnej sukcesji albo poprzez sztuczne wprowadzanie w ramach prac rekultywacyjnych (Holeksa i in. 2015). W wyniku spontanicznego wkraczania roślin na hałdach odpadów pogórnicznych rozwinęły się zbiorowiska unikalnych muraw galmanowych z pleszczotką górską (*Biscutella laevigata* L.) (Szarek-Łukaszewska i in. 2015, Jędrzejczyk-Korycińska i Szarek-Łukaszewska – Rozdział 10, niniejszy tom) oraz wytworzyły się płytkie gleby szkieletowe. Ten rozdział zawiera ich opis, który oparty jest głównie

\* Autor korespondujący

na badaniach Jerzykowskiej (2013) oraz Jerzykowskiej i innych (2014). Metody stosowane w tych badaniach streszczono na końcu rozdziału.

## Ogólna charakterystyka

Gleby w rejonie pogórnym, wokół Olkusza, Bolesławia i Bukowna, wytworzyły się głównie na dolomitach, wapieniach, piaskach, zlepieńcach, iłowcach oraz na hałdach przemysłowych. Na terenach dawnej eksploatacji galmanów, na hałdach odpadów górniczych, występują głównie rędziny inicjalne o słabo wykształconym profilu glebowym zaliczane do Technosols (IUSS Working Group WRB 2007). Według polskiej klasyfikacji (Kabała i in. 2019) można je zaliczyć do gleb antropogenicznych typu 11.2. gleby industroziemne (AI). Szczegółowy opis gleb tych terenów przedstawili Gruszczyński i inni (1990).

Profile gleb hałd odpadów pogórnym wykazują cechy podobne do pararendzin brunatnych lub słabo wykształconych gleb brunatnych (Leptosols lub Cambisols według IUSS Working Group WRB, 2007) (Jerzykowska 2013, Jerzykowska i in. 2014). Charakteryzują się obojętnym lub zasadowym odczynem (pH od 6,8 do 7,9) i wysoką zawartością składników szkieletowych. Według klasyfikacji uziarnienia gleb i utworów mineralnych – PTG 2008 (Anonymous 2009), gleby te w większości można zaliczyć do glin piaszczystych (przy granicy z gliną lekką i zwykłą).

Podczas obserwacji terenowych gleb, w ich profilu zazwyczaj można wyróżnić dwa poziomy wykształcone na zwirowym materiale hałdy (Ryc. 1). W dolnym, mineralnym poziomie glebowym o barwie beżowo-żółtej, wykazującym cechy brunatnienia, składniki mineralne przeważają nad organicznymi. Poziom górny, próchniczny, charakteryzuje się szaro-brązową barwą, wysokim udziałem próchnicy, licznymi składnikami szkieletowymi, pojedynczymi agregatami organiczno-mineralnymi i luźnymi fragmentami organicznymi.

## Skład mineralny

Materiał zgromadzony na hałdach, czyli odpady pogórnice, składa się głównie z frakcji zwirowej, a w składzie mineralnym dominuje dolomit,

niewiele jest tlenków żelaza, smithsonitu, kalcytu, kwarcu, minerałów ilastych, hemimorfitu (Ryc. 2) oraz niewielkich ilości tlenków manganu (0,1–0,2% wagowych). Gleby mają skład mineralny zbliżony do składu odpadów górniczych, inne są jednak proporcje minerałów – mniej jest dolomitu a więcej tlenków żelaza oraz minerałów ilastych. Szczególnie w poziomach przypowierzchniowych jest dużo kwarcu pochodzenia eolicznego, szczątków materii organicznej i pyłów atmosferycznych (Ryc. 2).

Ryciny 3 i 4 przedstawiają mikrofotografie z mikroskopu skaningowego (SEM) gleb z hałd, na których widoczne są występujące w nich minerały: dolomit, smithsonit, hemimorfit, glinokrzemiany warstwowe z cynkiem, tlenki manganu i żelaza, opisane szczegółowo poniżej.

**Dolomit** ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) jest najbardziej powszechnym minerałem w podłożu gleb hałd pogórnym. Jest głównym składnikiem mineralnym dolomitów kruszonośnych, w których lokuje się mineralizacja pierwotna siarczkami cynku-ołowiu-żelaza. Występuje w postaci okruszków skalnych (Ryc. 3A) rzadziej pojedynczych kryształów. W glebach czasem nosi ślady rozpuszczania – szczeliny i zatoki korozyjne. Pustki w dolomicie często wypełnione są innymi minerałami np. smithsonitem czy tlenkami żelaza.

**Smithsonit** ( $\text{ZnCO}_3$ ) jest najczęściej występującym minerałem cynkowym w odpadach górniczych i ich glebach. Tworzy duże (do kilku cm), nieregularne skupienia np. wypełnienia kawern i spękań w dolomicie (Ryc. 3A) lub częściowo własnokształtne, kolomorfczne naskorupienia igielkowych lub płytkowych kryształów (Ryc. 3B), oraz rzadziej izometryczne – dwunastościenne, pseudomorfozy po sfalerycie (Ryc. 3C). Niektóre ziarna lub agregaty smithsonitu na powierzchniach posiadają ślady rozpuszczania (Fig. 3D), najczęściej te występujące w poziomach mineralnych i próchnicznych gleb. W szczelinach w rozpuszczania czasem gromadzą się glinokrzemiany cynku lub tlenki żelaza.

**Hemimorfit** ( $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ ) występuje w niektórych glebach i bardzo rzadko w materiale hałd. Najczęstszą formą występowania hemimorfitu są promieniste skupienia tabliczkowych kryształów (Ryc. 3E, F). W niektórych miejscach zaobserwowano hemimorfit narastający na zaokrąglonych ziarnach kwarcu, tlenkach żelaza,

dolomicie i minerałach ilastych w agregatach glebowych składających się z drobnych ziaren glinokrzemianów cynku i żelaza, dolomitu oraz skaleńi oraz spośród igielkowych tlenków żelaza, co może wskazywać na powstanie w etapie formowania się gleby. W wyniki analizy obrazów BSE stwierdzono nieznaczne przejawy rozpuszczania hemimorfitu. W zatokach i szczelinach w rozpuszczonym hemimorficie krystalizują fazy o podobnych cechach strukturalnych i składzie chemicznym do tlenków żelaza i glinokrzemianów z cynkiem (Ryc. 4A).

**Glinokrzemiany warstwowe z cynkiem** rozpoznano we wszystkich glebach muraw. Występują w postaci skupień minerałów blaszkowych, często razem z tlenkami żelaza i materią organiczną (Ryc. 4A), lub rzadziej w formie pojedynczych blaszek (Ryc. 4B). Analizy dyfrakcyjne frakcji ilastej wskazują na obecność minerałów z grupy smektytu i kaolinitu (Jerzykowska i in. 2014). Duża zawartość cynku w większości analiz minerałów blaszkowych może wskazywać, że w próbkach występuje minerał podobny do sauconitu ( $\text{Na}_{0,3}\text{Zn}_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ ) – Zn-smektytu trioktaedrycznego oraz fraipontyt ( $(\text{Zn},\text{Al})_3(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) – trioktaedryczny minerał należący do grupy kaolinitu-serpentynu, powstający na drodze wietrzenia ze smitsonitu (Jerzykowska 2013, Jerzykowska i in. 2014).

**Tlenki żelaza** występują powszechnie w glebie i w mniejszych ilościach w ich podłożu (materiale hałdy). Tworzą żyłki, naloty i rozmaite formy skupień np. igielkowe, groniaste (Ryc. 4C), często razem z minerałami ilastymi i materią organiczną w glebie, czasem występują w postaci wypełnień porów czy zastąpień szczątków organicznych. Według analiz mikrodyfrakcyjnych ( $\mu\text{XRD}$ ) z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego większość tlenków żelaza to drobnokrystaliczny goethyt ( $\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$ ) (Jerzykowska i in. 2014). Objawy rozpuszczania tlenków żelaza są rzadkie (Ryc. 4D).

**Tlenki manganu** występują głównie w glebie i w małych ilościach w odpadach. Tworzą silnie porowate skupienia form płytkowych, igielkowych czy „robaczkowych” (Ryc. 4E), naloty, żyłki lub wypełnienia porów w szczątkach organicznych (Ryc. 4F). Forma występowania i skład wskazują, że fazy te to birnessyt ( $(\text{Na},\text{Ca},\text{K})_x(\text{Mn}^{4+},\text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4 \cdot 1,5(\text{H}_2\text{O})$ ) powstający w glebach przy współdziałaniu bakterii

i grzybów (Kwon i in. 2010) charakteryzujący się największą spośród tlenków manganu zdolnością sorpcyjną ołowiu (O'Reilly 2002). Analizy składu chemicznego w mikroobszarze ukazują, że agregatom tlenków manganu towarzyszą znaczne ilości ołowiu (Tabela 1).

Wymienione minerały zawierają wiele toksycznych pierwiastków, z których najważniejsze ze względu na zanieczyszczenia środowiska są cynk, ołów, arsen i kadm (Tabela 1). Głównym źródłem cynku są smithsonit, minerały ilaste i hemimorfit, a kadm występuje głównie jako domieszka w smithsonicie. Arsen występuje razem z tlenkami żelaza, a ołów w największych ilościach w tlenkach manganu, ale również w tlenkach żelaza. Istotnym nośnikiem szkodliwych pierwiastków jest również dolomit, mający jedynie niewielkie ich domieszki, ale stanowiący blisko połowę masy mineralnej gleb.

## Zanieczyszczenie

Głównymi źródłami zanieczyszczeń gleb całego rejonu pogórniczego są odpady z wydobycia i przetwarzania rud, nieuporządkowana emisja czyli pylenie z miejsc ich składowania (hałd odpadów górniczych, hałdy poflotacyjnej) oraz emisja z zakładów przerabiających rudę cynkowo-ołowiową (m.in. Verner i in. 1996, Lis i Pasieczna 1999). Wszystkie one zawierają znaczne ilości metali ciężkich (cynku, ołowiu, arsenu, kadmu).

Cynk, ołów, arsen i kadm są pierwiastkami stanowiącymi zagrożenie dla roślin, zwierząt i ludzi (m.in. Kabata-Pendias 2011). Tabela 2 pokazuje całkowite zawartości tych pierwiastków w glebach na hałdach górniczych. Stężenia te znacznie przewyższają wartości tła geochemicznego w rejonie śląsko-krakowskim (Tabela 2). Według standardów jakości gleb w Polsce wyznaczonych Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 5 września 2016 r. (Dz.U. 2016 poz. 1395) glebę określa się jako zanieczyszczoną jeśli stężenie co najmniej jednej substancji przekracza dopuszczalną wartość. Gleby hałd górniczych są silnie zanieczyszczone, stwierdzone w nich stężenia wszystkich metali przekraczają normy dla gleb terenów przemysłowych i użytków kopalnych. Również według skali Instytutu Uprawy, Nawożenia i Gleboznawstwa w Puławach (IUNG) są to gleby bardzo zanieczyszczone.

Takie silnie zanieczyszczone cynkiem, kadmem i ołowiem gleby są często nazywane glebami metalonośnymi i galmanowymi (e.g. Baker i in. 2010).

Jednak to nie całkowita (bezwzględna) zawartość szkodliwego pierwiastka w glebie stanowi o jego zagrożeniu dla środowiska. Istotna jest jego mobilność i biodostępność (przyswajalność). Stabilność lub mobilizacja pierwiastka w glebie oraz jego pobieranie przez rośliny i w dalszej kolejności przedostawanie się do organizmów zwierząt i człowieka, zależy przede wszystkim od formy w jakiej pierwiastek występuje oraz od warunków panujących w środowisku wietrzeniowym (np. odczynu – pH, potencjału redoks, temperatury). Metale ciężkie i inne pierwiastki toksyczne mogą występować w glebie w strukturze pierwotnych minerałów rudnych lub wtórnych faz powstałych na drodze wietrzenia i procesów glebotwórczych – minerałów, kompleksów organiczno-mineralnych oraz w postaci wolnych lub zasorbowanych jonów. Wolne i zasorbowane jony oraz część jonów kompleksowych jest łatwo dostępna dla roślin (Cabała 2009). Również pierwiastki występujące w teoretycznie bardziej stabilnych formach, w dłuższej perspektywie czasu, mogą zostać uwolnione w wyniku zmiany warunków środowiskowych (np. przy obniżeniu pH).

Rycina 5 prezentuje formy występowania cynku, ołowiu, kadmu i arsenu w odpadach i dwóch poziomach gleb galmanowych oznaczone jedną ze stosowanych w tym celu metod – metodą siedmiostopniowej ekstrakcji sekwencyjnej. Cynk, ołów i kadm występują głównie we frakcji węglanowej a arsen we frakcji krystalicznych i amorficznych tlenków żelaza. W przypadku cynku istotną rolę odgrywa także frakcja krystalicznych tlenków żelaza. Ołów w glebie występuje również razem z tlenkami manganu i siarczkami, a kadm obecny jest w znacznej ilości w formie jonów wymiennych.

Na podstawie wyników ekstrakcji można oszacować mobilność pierwiastków obliczając indeks mobilności czyli stosunek stężenia pierwiastka we frakcjach mobilnych do sumy zawartości tego pierwiastka we wszystkich frakcjach. Klasyczny indeks mobilności (MI), (Gworek i Mocek 2003, Kashem i in. 2011) dalej nazywany mobilnością potencjalną zakłada, że pierwsze dwie frakcje (wymienna i węglanowa) zawierają mobilne pierwiastki a pozostałe frakcje są traktowane jak niemobilne. W glebach

o odczynie obojętnym i zasadowym jedynie pierwsza frakcja jonów wymiennych powinna być traktowana jako mobilna dlatego ważny jest również indeks mobilności chwilowej – MI\* (Jerzykowska 2013). Zmiana odczynu środowiska na bardziej kwaśny może spowodować uruchomienie pierwiastków także z frakcji węglanowej dlatego oba indeksy są użyteczne w ocenie chwilowej i potencjalnej mobilności danego pierwiastka. Z obliczonych dla gleb muraw galmanowych indeksów mobilności wynika, że w glebach tych najłatwiej dostępnym pierwiastkiem jest kadm, jednak zarówno cynk jak i ołów są również potencjalnie łatwo uwalniane (Tabela 3). Arsen wykazuje najmniejszą mobilność.

Metoda ekstrakcji sekwencyjnej jest stosunkowo prosta i tania, dlatego szeroko stosowana w ocenie mobilności metali ciężkich środowisku. Ma ona jednak liczne ograniczenia. Głównymi wadami ekstrakcji sekwencyjnej jest brak selektywności odczynników, redystrybucja i readsorpcja metali (Gleyzes i in. 2002, Cappuyns i in. 2007). Redystrybucja pierwiastków do innych form zachodzi najczęściej w próbkach o dużym stężeniu metali (Cappuyns i in. 2007). Oznaczane w tej metodzie frakcje nie odpowiadają konkretnym fazom mineralnym (Anju i Banerjee 2010, Hayes i in. 2009). Dlatego podczas określania mobilności cynku, ołowiu, kadmu i arsenu w glebach wykształconych na hałdach wyniki analizy ekstrakcyjnej porównano z wynikami analiz mineralogicznych.

Wyniki ekstrakcji sekwencyjnej (Tabela 3) częściowo pokrywają się z obserwacjami mikroskopowymi gleb muraw na odpadach górniczych (por. Ryc. 2–4). W glebach tych cynk i kadm to pierwiastki występujące często razem, oba podstawiają wapń w strukturze dolomitu, a kadm zastępuje cynk w strukturze smitsonitu, powszechnego w odpadach górniczych i ich glebach, stąd ich dominacja we frakcji węglanowej. Hemimorfyt i glinokrzemiany warstwowe są rozpuszczane najprawdopodobniej razem z węglanami oraz frakcjami krystalicznych i amorficznych tlenków żelaza. Ta obserwacja nie została jednak bezpośrednio potwierdzona i wymaga dalszego sprawdzenia. W glebach hałd cynk jest również sorbowany przez amorficzne i krystaliczne tlenki żelaza. Występowanie arsenu we frakcji tlenków żelaza zgadza się z wynikami analiz mikroskopowych. Na podstawie

badania składu chemicznego minerałów w mikroobszarze (EMPA) (por. Tabela 1) największe ilości ołowiu napotkano w tlenkach manganu, co nie do końca zgadza się z wynikami ekstrakcji sekwencyjnej według których ołów przeważa we frakcji węglanowej. Wyjaśnienie może być dwojakie albo odczynnik rozpuszczający węglany powoduje częściową desorpcję ołowiu z tlenków manganu lub w próbkach występuje drobnoziarnisty węglan ołowiu, przeoczony w badaniach mikroskopowych i analizach chemicznych w mikroobszarze.

## Przemiany minerałów i ich wpływ na biodostępność metali

Gleba jest naturalnym, trójfazowym, środowiskiem wietrzeniowym, w którym na styku litosfery, hydrosfery, biosfery i atmosfery zachodzą intensywne procesy chemiczne zwane procesami glebotwórczymi. Głównymi czynnikami kontrolującymi wietrzenie i procesy glebotwórcze są temperatura, odczyn, potencjał oksydacyjno-redukcyjny oraz obecność jonów w roztworach glebowych. Najintensywniejsze procesy wietrzeniowe zachodzą w glebach o kwaśnym odczynie, jednak w neutralnym środowisku wietrzenie również przebiega. Do najważniejszych zjawisk fizykochemicznych zachodzących w glebie zalicza się: rozpuszczanie i wytrącanie, sorpcję i desorpcję, zakwaszanie i alkalizację, utlenianie i redukcję, peptyzację i koagulację oraz dyfuzję (Dziadek i Waclawek 2005). Najwięcej procesów istotnych, z punktu widzenia zanieczyszczenia gleb, przebiega na granicy faz stałych (mineralnych i organicznych składników gleby) i ciekłej (roztworu glebowego).

W glebach muraw galmanowych wykształconych na starych hałdach odpadów górniczych obserwuje się przejawy mobilności metali ciężkich, a zatem ich dostępności dla roślin. Bezpośrednimi dowodami na uruchamianie pierwiastków (w tym metali ciężkich) w tych glebach są widoczne w mikroskopie skaningowym (SEM) efekty rozpuszczania minerałów – szczeliny i zatoki korozyjne na powierzchni minerałów (por. Ryc. 3, 4). Uwolnione pierwiastki dostają się do roztworów glebowych i część z nich jest od razu strącana w postaci wtórnych minerałów lub sorbowana przez związki mineralne lub organiczno-mineralne a część

pozostaje w formie jonów wymiennych (biodostępnych) w roztworach glebowych.

Procesy zachodzące w glebach na hałdach pokazane są na Rycinie 6. Zgromadzone na hałdach odpady górnicze z pozostałościami rudy cynku występują w postaci ziaren o frakcji zwirowej. Procesy glebotwórcze powodują dezintegrację ziarnową skał i minerałów (Ryc. 6A), zmniejszenie wielkości ziaren w wyższych poziomach glebowych a co za tym idzie zwiększenie powierzchni czynnej minerałów, czyli powierzchni na którą oddziałują procesy wietrzeniowe. W przypowierzchniowej warstwie gleby, ogromny wpływ na wietrzenie minerałów i mobilizację pierwiastków mają korzenie roślin, szczególnie te objęte mikoryzą (Cabała 2009). Działalność korzeni i mikroorganizmów stymuluje procesy transformacji minerałów (m.in. Cabała i in. 2004, Cabała 2009). Korzenie pobierając pierwiastki odżywcze powodują uwolnienie jonów wodorowych ( $H^+$ ) i tym sposobem zakwaszają przestrzeń dookoła korzenia – ryzosferę (Ryc. 6B), (Dakora i Phillips 2002). Występowanie tych mikrośrodków wietrzeniowych o własnościach odmiennych od całej objętości gleby, opisywane było wielokrotnie (m.in. Morton i Hallsworth 1999, Lång 2000, Skiba 2003, Cabała i in. 2004, Jerzykowska i in. 2006).

Mimo iż, zasięg działania korzeni obejmuje jedynie do około 5 mm przestrzeni wokół nich to ich gęsta sieć powoduje duże zmiany w warunkach środowiska gleby (Cabała 2009, Dotaniya i Meena 2015). Lokalne obniżenie odczynu może powodować rozpuszczanie minerałów stabilnych w obojętnym odczynie ( $pH=7$ ). Przy kwaśnym odczynie ( $pH<7$ ) rozpuszczaniu ulegają smithsonit i hemimorfit (Ryc. 6C) co powoduje uwolnienie m.in. cynku, kadmu oraz rozpuszcza się dolomit uwalniający cynk, kadm i ołów do roztworów glebowych. Podczas obserwacji mikroskopowych zauważa się liczne przejawy rozpuszczania tych minerałów (por. Ryc. 3, 4). Rozpuszczanie natomiast dolomitu powoduje neutralizację kwaśnego środowiska i zatrzymuje dalsze procesy rozpuszczania (Ryc. 6D).

Obojętne  $pH$  panujące w większości objętości gleby oraz dostępność jonów węglanowych ( $CO_3^{2-}$ ) może powodować szybkie strącanie uwolnionych jonów cynku, ołowiu i kadmu w postaci węglanowej lub krzemianowej oraz sorbowanie ich na tlenkach żelaza, a ołowiu głównie na tlenkach

manganu (Ryc. 6E), przy niewielkich ilościach węglanów ołowiu, które według Cabały (2009) najszybciej stabilizują ołów w tych glebach. W glebach hałd zaobserwowano występowanie licznych wtórnych minerałów np. przykłady hemimorfitu tworzącego skupienia promieniste na kwarcu, minerałów ilastych (glinokrzemianów warstwowych) (por. Ryc. 4A i B) tworzących kongregacje organiczno-mineralne w glebie, wtórnych tlenków żelaza i manganu strączanych m.in. w porach szczątków organicznych w glebie (Ryc. 6E). Najsłabiej sorbowany jest kadm, co widoczne jest również w wynikach analiz ekstrakcyjnych (por. Ryc. 5), wskazujących na jego dużą mobilność.

Tlenki żelaza (głównie goethyt) występują w glebach hałd górniczych bardzo powszechnie w formie żyłek, skupień, otoczek oraz zastąpień szczątków organicznych (por. Ryc. 4F), część z nich może być odziedziczona z rud a część tworzy się w procesach glebotwórczych. Wszystkie mają dużą zdolność do sorbowania różnych pierwiastków, przede wszystkim arsenu, a także cynku, ołowiu i kadmu. Goethyt jest minerałem trudno i wolno rozpuszczającym się w typowych roztworach glebowych o obojętnym i zasadowym odczynie (Cornell i Schwertmann 2003). Jednak jego słaba krystaliczność oraz obecność mikrośrodowisk o niższym pH (w obrębie ryzosfery) może powodować rozpuszczenie minerału i mobilizację cynku, kadmu i arsenu (Ryc. 6C). Procesy zachodzące na granicy korzeń-gleba mogą prowadzić również do zmian warunków utleniająco-redukcyjnych (Hinsinger 2001) i przyczynić się do rozpuszczania tlenków żelaza i manganu (Ryc. 6C). Arsen jest jednak bardzo szybko powtórnie sorbowany przez tlenki żelaza co wpływa na jego niską mobilność obserwowaną w analizach ekstrakcyjnych (por. Tabela 3).

Bardzo ciekawa fazą lub agregatem minerałów występującym w glebach muraw galmanowych są związki manganu tworzące delikatne formy igielkowe (por. Ryc. 4E), mające zdolność do sorbowania dużych ilości ołowiu (por. Tabela 1). Ich forma i skład chemiczny wskazują, że może to być birnessyt powstający w glebach przy współdziałaniu bakterii (Tebo i in. 2004). Cabała (2009) zauważył, że organiczne składniki ryzosfery są wzbogacone w mangan oraz, że ziarna związków manganu często występują w postaci polew i naskorupień

w ryzosferze i na epidermie korzeni jednej z roślin występujących w murawach galmanowych – goździka kartuzka (*Dianthus cartusianorum* L.), szczególnie tych objętych mikoryzą. Według Cabały (2009) wskazuje to, że strącanie faz manganonowych w glebach galmanowych hałd może zachodzić w wyniku biochemicznej aktywności grzybów lub symbiotycznych bakterii.

Ważną funkcję w stabilizacji cynku, i w mniejszym stopniu, kadmu pełnią glinokrzemiany warstwowe. Opisane (w poprzednich podrozdziałach) w hałdowych glebach glinokrzemiany warstwowe należą prawdopodobnie do grupy smektytów cynkowych (Jerzykowska 2013), mających znaczne zdolności do sorbowania różnych zanieczyszczeń między pakietami (warstwami). Obecność kwarcu w tych glebach, szczególnie w przypowierzchniowych poziomach glebowych związana jest z eoliczną (wiatrową) depozycją ziaren kwarcu (Ryc. 6F).

Podsumowując, mobilizacja cynku w glebie jest spowodowana lokalnym obniżeniem odczynu i rozpuszczaniem smithsonitu, hemimorfitu oraz dolomitu. Na minerałach tych często widnieją ślady rozpuszczania – szczeliny, zatoki korozyjne itp. Mobilność cynku jest ograniczona sorbowaniem przez tlenki żelaza stabilne w środowisku glebowym. Kadm uruchamiany jest razem z cynkiem z rozpuszczanego smithsonitu, dolomitu oraz w mniejszej ilości glinokrzemianów cynku. Na etapie wietrzenia dochodzi do rozdziału geochemicznego cynku i kadmu. Kadm jest znacznie słabiej od cynku sorbowany przez tlenki żelaza i w niewielkiej ilości włączany do struktury glinokrzemianów, a chętniej pozostaje w roztworach w glebach. Ołów uwalniany z dolomitu i drobnych ziaren galeny jest silnie sorbowany przez tlenki manganu i w mniejszym stopniu przez tlenki żelaza. Związane z tlenkami żelaza pierwiastki takie jak arsen czy cynk mogą być uwalniane do roztworów glebowych np. w procesach desorpcji. Arsen jest jednak szybko strączany razem z wtórnymi tlenkami żelaza.

## Wnioski

Mimo neutralnego odczynu gleb wykształconych na hałdach z wydobycia rud utlenionych cynku zachodzi w nich wietrzenie prowadzące do transformacji mineralnych i uwalniania do środowiska

toksycznych ilości metali, które mogą być pobierane przez roślin. W opisywanych środowiskach wietrzeniowych największe zagrożenie stanowi kadm, szczególnie w powierzchniowych poziomach glebowych. Również cynk i ołów są potencjalnie łatwo uwalniane z minerałów i w przypadku obniżenia odczynu, na przykład spowodowanego zarastaniem gleb i oddziaływaniem korzeni roślin, mogą zostać uwolnione do roztworu glebowego w dużych ilościach. Arsen wykazuje najmniejszą mobilność. W trakcie zmiany warunków glebowych na redukcyjne (beztlenowe, np. przy nadmiarze wody) może nastąpić uruchomienie metali (głównie cynku, arsenu i ołowiu) także silnie związanych w tlenkach manganu i żelaza.

## Opis wybranych metod stosowanych w badaniach

Próbki gleb pochodziły z czterech hałd odpadów pogórnich między Bolesławiem i Bukownem (Ryc. 7). Na każdej hałdzie opisano po dwa profile glebowe. W profilach wydzielono trzy do czterech poziomów glebowych różniących się przede wszystkim barwą i frakcją (por. Ryc. 1).

W próbkach oznaczono odczyn (pH) gleby w zawiesinie wodnej przy użyciu pehametru. W celu oszacowania mobilności cynku, ołowiu, arsenu i kadmu w glebach zastosowano siedmiostopniową metodę ekstrakcji sekwencyjnej, zmodyfikowana metoda według Tessier i in. (1979). Skład mineralny materiału z każdego poziomu sprawdzono metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Wydzielono również frakcję ilastą metodą Mehry i Jacksona (1960) i następnie analizowano dyfraktogramy rentgenowskie z preparatów ilastych. Przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego SEM (obrazy SE i BSE) wykonano fotografie preparatów nasypowych z gleb oraz płytek cienkich. Skład chemiczny minerałów badano mikrosondą elektronową (EMPA). Wykonano również analizy rentgenostrukturalne  $\mu$ XRD oraz analizy spektroskopowe (XAS) agregatów tlenków żelaza przy użyciu promieniowania synchrotronowego (szczegół w Jerzykowska i in. 2014).

Metoda selektywnej ekstrakcji sekwencyjnej jest powszechną metodą służącą do oznaczania form występowania metali w różnych

środowiskach, polegającą na kolejnym (sekwencyjnym) usuwaniu z próbki metali występujących w formach (tzw. frakcjach), od łatwo dostępnych po stabilne, z wykorzystaniem różnych odczynników chemicznych. Wyróżniane są różne odmiany tej metody od prostych 3-stopniowych aż po trudniejsze 5- i 7-stopniowe (np. Tessier i in. 1979). W badaniach wykonano analizę metodą 7-stopniową z odczynnikami i usuwanymi frakcje zestawionymi w Tabeli 4.

Proszkowa analiza dyfrakcyjna (XRD) wykorzystuje promieniowanie rentgenowskie do określania składu mineralnego sproszkowanych próbek skał lub gleb. Analizy próbek gleb hałd wykonano na dyfraktometrze PHILIPS X'Pert APD z generatorem PW 1870 i goniometrem pionowym PW 3020 przy użyciu lampy miedziowej z monochromatorem grafitowym. Zastosowano napięcie 40 kV.

Elektronowa mikroskopia skaningowa to metoda obrazowania próbek skał, minerałów czy gleb w wysokiej rozdzielczości. Powierzchnia próbek skanowana jest wiązką elektronów. Dzięki temu można uzyskać informacje o kształcie próbki wykorzystując elektrony wtórne wybite z powierzchni minerałów (SE) bądź informacje o średniej masie pierwiastków wchodzących w skład próbki wykorzystując elektrony wstecznie rozproszone (BSE) wybite z głębszych partii badanego materiału. Obrazy BSE i SE próbek gleb hałd wykonano na skaningowym mikroskopie elektronowym z emisją połową (FE-SEM) HITACHI S-4700 połączonym z systemem mikroanalizy dyspersji energii (EDS) NORAN Vantage. Źródłem elektronów w mikroskopie jest zimna katoda wolframowa. Mikroskop umożliwia powiększenia do 500 000 razy. Wyposażony jest w detektor elektronów wstecznie rozproszonych typu YAG. Fotografie wykonywano przy napięciu przyspieszającym 20 KeV, natężeniu wiązki 10  $\mu$ A, w odległości roboczej WD = 12 mm. Takie ustawienia dawały rozdzielczość obrazu do 1,5 nm.

Mikrosonda elektronowa (EPMA) to urządzenie współpracujące z elektronowym mikroskopem skaningowym umożliwiające pomiar składu chemicznego próbki w punkcie dzięki pomiarowi długości charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego emitowanego z próbki. Dla badanych gleb wykonano 323 pomiary mikrosondą Jeol JXA-8530F HyperProbe.

