

METALE CIĘŻKIE W KOPALINACH ILASTYCH WYBRANYCH ZŁÓŻ WIELKOPOLSKI

HEAVY METALS IN SELECTED CLAY DEPOSITS FROM WIELKOPOLSKA

AGATA DUCZMAL-CZERNIKIEWICZ¹

Abstrakt. W artykule przedstawiono wyniki badań koncentracji metali ciężkich w złożach kopalin ilastych w Wielkopolsce, w których eksploatowane są ility z górnej części warstw poznańskich. Analizy chemiczne wykonano z zastosowaniem metod INAA i ICP-MS. Zawartości Cu, Zn, Cd, Ni oraz Cr w badanych iłach są zgodne z typowymi zawartościami w iłach oraz z koncentracją w skorupie kontynentalnej (UCC). Koncentracje Zn, Cd, Cu i V są wyższe w drobnych frakcjach osadu ($\varphi < 2 \mu\text{m}$ i $\varphi < 0,2 \mu\text{m}$) niż w całych próbkach. Rozmieszczenie metali w iłach pstrych oraz w drobnych frakcjach osadów jest kontrolowane głównie przez procesy wietrzenia chemicznego.

Słowa kluczowe: metale ciężkie, złoża iłów, Wielkopolska.

Abstract. Concentration of heavy metals in clay deposits in Wielkopolska area was studied, where the upper part of “Poznań Clays” are exploited. Chemical analyses were made using INAA and ICP-MS. The contents of Cu, Zn, Cd, Ni and Cr in studied clays are generally typical for clay sediments and UCC (Upper Continental Crust). Zn, Cd, Cu and V concentrations are higher in fine fractions ($\varphi < 2 \mu\text{m}$ and $\varphi < 0.2 \mu\text{m}$) than in whole samples. Distribution of metals in red clays and in fine fractions of sediments is controlled mainly through chemical weathering processes.

Key words: heavy metals, clay deposits, Wielkopolska.

WSTĘP I PRZEDMIOT BADAŃ

W pracy przedstawiono wyniki badań zawartości metali ciężkich w kopalinach ilastych na podstawie wybranych złóż surowców ilastych, położonych na południe od Poznania. Należą do nich zarówno złoża eksploatowane (Brzostów, Pysząca, Krotoszyn, Witaszyce), jak i złoża niezagospodarowane (Ostrzeszów, Góra) (fig. 1). W złożach tych są wydobywane osady ilaste należące do górnej części serii poznańskiej.

Omawiane osady należą do serii poznańskiej, której początek sedimentacji przypadł na środek miocenu, a koniec na pliocen dolny (Piwocki, 2002; Piwocki i in., 2004; Piwocki, Ziemińska-Tworzydło, 1995; Słodkowska, 2004;

Troć, Sadowska, 2006). ility poznańskie w przeważającej części są utworami ilastymi z przewarstwieniami piaszczysto-pylastymi oraz wkładkami węgla brunatnego (Ciuk, 1970; Dyjor, 1970). Górną część serii tworzą osady o zabarwieniu czerwono-rdzawym (tzw. pstre), pochodzącym od tlenków i wodorotlenków żelaza. W ich składzie mineralnym wyróżniono minerały ilaste (smektyt, smektyt-illit, illit, w mniejszym stopniu kaolinit) i kwarc, natomiast jako minerały podrzędne występują muskowit, hematyt i getyt (Wichrowski, 1981; Wiewióra, Wyrwicki, 1974). Czerwone i rdzawe ility występują jako przebarwienia w iłach o barwie zielonej.

¹ Instytut Geologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, ul. Maków Polnych 16, 61-686 Poznań; e-mail: duczer@amu.edu.pl

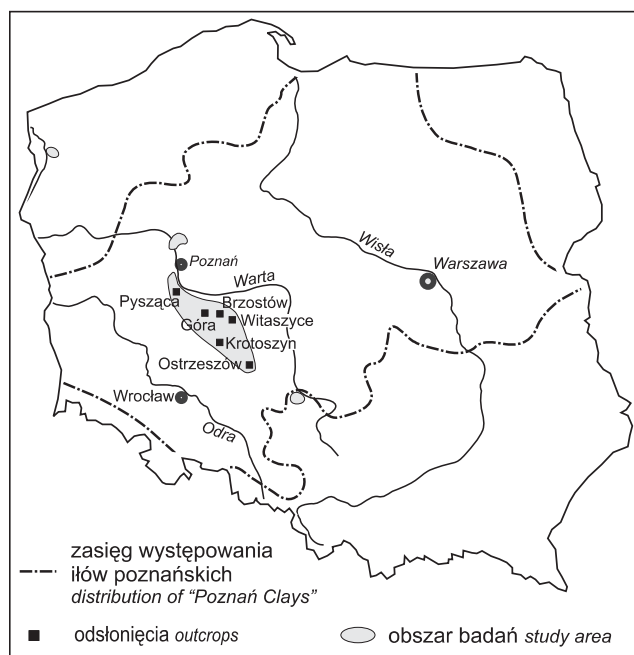


Fig. 1. Położenie wybranych złóż kopalin ilastych Wielkopolski

Location of the selected clay deposits in Wielkopolska



Badania pozwoliły scharakteryzować koncentracje metali ciężkich w osadzie. Zbadano zmienność zawartości metali ciężkich w pobranych próbkach kopalin ilastych, w wydzielonych drobnych frakcjach osadu ($\varphi < 2 \mu\text{m}$ i $\varphi < 0,2 \mu\text{m}$) oraz kongrecjach węglanowych występujących w ilach. Ponadto zbadano koncentracje metali w ilach czerwonych (pstrych) oraz w ilach zielonych (bez czerwono-rdzawych przebarwień).

METODYKA BADAŃ

Badania geochemiczne przeprowadzono z zastosowaniem metod ICP-MS i INAA.

Metodą ICP-MS analizowano pierwiastki: wanad, chrom, kobalt i arsen, stosując spektrometry Jarrel ASH oraz Perkin Elmer. Metodą INAA analizowano: kadm, cynk, ołów, miedź i nikiel, przy użyciu reaktora badawczego typu ZMW Pool. Pomiaru promieniowania gamma dokonano detektora-

mi Ge Ortec i Canberra. Analizy wykonano w Activation Laboratories w Kanadzie. Przeanalizowano koncentracje metali w całych próbkach oraz wydzielonych z nich drobnych frakcjach ziarnowych ($\varphi < 2 \mu\text{m}$ i $\varphi < 0,2 \mu\text{m}$). Zbadano współczynnik korelacji pomiędzy zawartością metali a zawartością głównych pierwiastków skałotwórczych.

WYNIKI BADAŃ

Zawartość większości metali w zbadanych osadach ilastych nie odbiega od średnich koncentracji w łupkach oraz zawartości w skorupie ziemskiej (Taylor, McLennan, 1995). Większą niż średnie koncentracją w łupkach odznacza się chrom i kadm.

Zawartość niklu zmienia się w granicach od kilkunastu do 103 ppm, a w kongrecjach węglanowych wzrasta do 552 ppm (tab. 1). Większość próbek ze złóż mio-pliocenńskich zawiera od 40–110 ppm Ni, natomiast w kongrecjach węglanowych te wartości są kilkakrotnie większe. Ilość kobaltu w większości osadów mio-pliocenńskich jest zgodna ze średnią dla osadów ilastych i wynosi 15–20 ppm lub nieco ten zakres przewyższa. Dwukrotnie wyższe niż średnie wartości (30–42 ppm) stwierdzono w próbkach z Krotoszyna, Pyszącej i Ostrowieckiego.

Koncentracja miedzi, cynku i kadmu wzrasta w osadach pstrych, w stosunku do osadów zielonych. Wyjątkowo duże ilości tych metali zanotowano w drobnych frakcjach próbek z Brzostowa i Krotoszyna. Zawartość cynku zmienia się w granicach od 20 do ponad 130 ppm w osadach pstrych,

w drobnych frakcjach wzrasta do 438 ppm, natomiast w kongrecjach do ponad 500 ppm (tab. 1).

Ilość chromu zmienia się od kilkudziesięciu do 184 ppm (średnia dla osadów ilastych wynosi 70–100 ppm). W najdrobniejszej frakcji ziarnowej stwierdzono wzrost (150 do 184 ppm) zawartości chromu (tab. 2).

Zawartość ołowiu jest mała i wynosi od około 20 ppm w złożu Brzostów do ponad 60 ppm w niektórych próbkach z Witaszyc oraz z Krotoszyna (K II). Rozmieszczenie arsenu jest stosunkowo jednorodne, średnio wynosi 20 ppm. Mniejszą koncentracją odznacza się złożo w Brzostowie, jedynie w pojedynczych próbkach jego zawartość wzrasta do 50 ppm. Arsen wykazuje słabą dodatnią korelację z ołowiem. W drobnych frakcjach arsenu nie rejestrowano.

Cynk, kadm, miedź i nikiel są ze sobą wzajemnie skorelowane, ponadto korelują się dodatnio z magnezem, potasem i glinem. Cynk i kadm wykazują słabą pozytywną korelację z wanadem i chromem. Chrom i wanad są silnie dodatnio skorelowane z glinem, a słabiej z innymi metalami ciężkimi (miedzią, niklem i cynkiem).

Tabela 1

**Koncentracja Cd, Zn, Pb, Cu i Ni w ilach i wydzielonych drobnych frakcjach osadu
(metoda INAA)**

Concentration of Cd, Zn, Pb, Cu and Ni in clay and fine fractions of sediments
(INAA method)

Próbka	Cd [ppm]	Cu [ppm]	Ni [ppm]	Pb [ppm]	Zn [ppm]
B I 2	0,4	17	39	17	45
B I 7	-0,3	29	37	13	36
B II 2 (1)	0,4	13	15	19	21
B II 5	0,7	31	77	21	91
B II 7	0,5	14	22	20	29
B II 7 – 2 µm	0,9	24	26	28	74
B II 7 – 0,2 µm	1,0	41	35	19	92
B II 8	0,5	22	35	19	55
B II 8 – 2 µm	0,7	26	37	24	99
B II 8 – 0,2 µm	1,2	34	43	20	138
B II 15	0,5	26	54	23	80
B II 18	0,5	23	31	22	42
B II 18 – 2 µm	2,3	56	57	38	194
B II 18 – 0,2 µm	2,5	108	61	35	438
B II 22	0,8	27	33	23	84
B II 25	1,5	30	95	34	111
B II 28 (1)	0,3	16	46	18	77
K I 1	0,7	30	53	26	82
K I 6	0,8	42	101	31	128
K I 10	0,6	23	37	24	70
K I 12	0,6	45	107	29	135
K I 13	0,9	31	45	18	72
K I 13 – 2 µm	1,3	48	49	22	103
K I 13 – 0,2 µm	1,8	79	49	22	139
K I 15	0,8	30	49	32	96
K I 16	1,6	34	72	35	105
K II 2	1,1	43	78	32	102
K II 9	1,9	49	82	36	111
K II 10	1,1	37	41	37	87

Próbka	Cd [ppm]	Cu [ppm]	Ni [ppm]	Pb [ppm]	Zn [ppm]
K II 10 – 2 µm	2,5	47	42	43	112
K II 10 – 0,2 µm	1,9	64	44	34	146
K II 11	1,3	45	48	37	87
W I 2	1,2	34	70	42	82
W I 2 z	1,0	52	66	25	83
W I 3	1,1	27	30	25	67
W III 1	1,7	39	66	39	106
W III 2	1,7	49	81	51	117
W III 3 (1)	1,2	31	63	39	99
W III 4	1,2	49	75	66	116
W IV 1	1,0	38	103	29	112
W IV 2	0,7	15	43	25	54
W VI 1	0,9	38	56	26	75
W VI 2	2,0	36	65	28	100
P4 z	0,5	45	65	29	106
P7	1,3	49	81	28	107
P8	1,0	52	99	28	110
P9 cc	1,3	71	552	31	509
G1	0,6	22	96	22	120
G2	0,8	36	41	18	45
G3 (1)	0,6	39	29	33	40
G4	0,8	37	27	25	49
G5	0,9	36	53	32	76
O1	0,5	31	95	27	115
O2	0,9	24	33	26	61
O4 z	0,3	60	98	44	150
O3	1,1	29	55	24	73
O5	0,9	25	47	22	63
O6	0,5	40	63	22	89

B – Brzostów, G – Góra, K – Krotoszyn, P – Pysząca, O – Ostrowieccko, W – Witaszyce; z – ily czerwone, cc – konkrecja węglanowa; wartości ujemne oznaczają zawartość metali poniżej progu detekcji

B – Brzostów, G – Góra, K – Krotoszyn, P – Pysząca, O – Ostrowieccko, W – Witaszyce; z – red clays, cc – carbonate concretion; negative numbers denote concentration of metals below detection limit

Iły czerwone są nieznacznie wzbogacone w stosunku do iłó zielonych w Ni, Cu, Cd i Zn. Metale te są ruchliwe w procesach wietrzenia i gromadzą się częściowo wraz

z tlenkami żelaza. W drobnych frakcjach ziarnowych wzrasta koncentracja Zn, Cd, Ni, V i Cr, natomiast nie zmienia się zawartość Pb. Kobalt w drobnych frakcjach ziarnowych wy-

Tabela 2

**Koncentracja V, Cr, Co i As w iłach i drobnych frakcjach osadu
(metoda ICP-MS)**
Concentration of V, Cr, Co, and As in clay and fine fractions of sediments
(ICP-MS method)

Próbka	V [ppm]	Cr [ppm]	Co [ppm]	As [ppm]
B I 2	65	66	13	-5
B I 7	35	44	21	-5
B II 2	75	76	5	-5
B II 5	138	105	14	8
B II 7	89	80	8	14
B II 7 - 2 µm	129	102	4	-5
B II 7 - 0,2 µm	157	127	5	-5
B II 8	101	88	13	9
B II 8 - 2 µm	138	108	6	-5
B II 8 - 0,2 µm	193	178	8	-5
B II 15	157	140	15	6
B II 18	94	107	15	5
B II 18 - 2 µm	167	172	12	-5
B II 18 - 0,2 µm	177	184	12	-5
B II 22	160	150	6	8
B II 25	181	149	21	28
B II 28	78	104	19	-5
K I 1	155	138	18	17
K I 6	127	118	26	10
K I 10	121	121	10	-5
K I 12	144	136	30	19
K I 13	130	120	22	32
K I 13 - 2 µm	157	145	10	-5
K I 13 - 0,2 µm	180	171	9	-5
K I 15	147	133	16	22
K I 16	154	134	17	18
K II 2	147	132	23	22
K II 9	149	130	21	17
K II 10	171	136	6	-5
K II 10 - 2 µm	168	144	6	-5
K II 10 - 0,2 µm	179	155	6	-5
K II-11	150	117	10	24
W I 2	130	119	13	50
W I 2 z	119	122	11	10
W I 3	140	126	6	7
W III 1	169	132	13	21
W III 2	162	155	18	32
W III 3	165	113	11	20
W III 4	170	131	16	37
W IV 1	123	109	32	10
W IV 2	96	121	18	10
W VI 1	141	132	8	10
W VI 2	170	167	18	19
P4 z	137	130	23	9
P7	169	141	22	12
P8	160	129	29	9
P9 cc	89	65	42	4
G1	111	127	24	23
G2	119	125	8	7
G3	103	147	8	27
G4	144	155	5	11
G5	138	154	20	24
O1	116	124	24	6
O2	142	143	11	18
O4 z	177	130	26	20
O3	128	142	13	5
O5	116	122	17	11
O6	87	95	20	24

Objaśnienia przy tabeli 1 For explanation see Table 1

stępuje w mniejszej lub takiej samej ilości, co w całym osadzie. Powszechnie wiadomo, że chrom, jak inne metale ciężkie, może wchodzić w strukturę krzemianów warstwowych (np. Cullers, 1988). Dobra pozytywna korelacja metali ciężkich z glinem, magnezem i potasem może być na to dowodem. Mineralem, który preferencyjnie gromadzi pierwiastki,

jest smektyt; w mniejszym stopniu mogą to być hydromiki, natomiast kaolinit ma ograniczone zdolności do gromadzenia pierwiastków śladowych. Metale mogą być wiązane przez wodorotlenki Fe, na co wskazuje wzrost koncentracji Ni, Cu, Cd i Zn w iłach o zabarwieniu czerwonym w stosunku do iłów zielonych.

DYSKUSJA I WNIOSKI

Pierwotnym źródłem metali ciężkich w badanych osadach są skały macierzyste dla iłłów pstrych. Iły te powstały w warunkach lądowych, z materiału niesionego przez rzeki głównie z południa, przy udziale procesów glebowych (Piwocki, 2002; Piwocki i in., 2004). Istotnym czynnikiem koncentracji metali ciężkich w osadzie były procesy glebo- we, zachodzące podczas formowania się osadu oraz procesy wietrzenia chemicznego zachodzące w złożach eksploatowanych od lat sześćdziesiątych ubiegłego stulecia. Procesy wietrzenia chemicznego w warstwach powierzchniowych złóż są głównym czynnikiem kontrolującym rozmieszczenie metali ciężkich w zbadanych osadach ilastych. Świadczy o tym zarówno wzrost koncentracji metali w drobnych frakcjach osadu, jak i w osadach zabarwionych na czerwono w stosunku do osadów o barwie zielonej.

Wzrost zawartości Zn, Cd, Cu, Cr i Ni w najdrobniejszej frakcji osadów oraz dobra dodatnia korelacja z Al i Mg, świadczą o koncentracji tych metali w strukturach minerałów ilastych. Ponieważ dominującym minerałem ilastym w iłłach pstrych jest beidellit, jest on najbardziej prawdopodobnym minerałem kumulującym metale ciężkie. Ołów, jako pierwiastek mało ruchliwy w procesach wietrzenia, nie gromadzi się we frakcjach drobnych, jego ilość nie wzrasta też w iłłach czerwonych. Koncentracja ołowiu w iłłach może

świadczyć o pierwotnej zawartości w skałach macierzystych dla omawianych osadów.

Iły poznańskie mogą znaleźć zastosowanie jako bariery geologiczne do uszczelniania odpadów (Gawriuczenkow, 2005) i pod wieloma względami stanowią doskonały materiał do praktycznego wykorzystania w celu uszczelnienia składowisk odpadów komunalnych lub w celu rekultywacji nieużytków (Kłapyta, Żabiński, 1991). W wyniku procesów wietrzenia koncentracja metali ciężkich, które mają tendencję do migracji (np.: kadmu, cynku i chromu), wzrasta dwu- lub trzykrotnie w stosunku do wartości pierwotnych, szczególnie w przypadku drobnych frakcji ziarnowych. Wysokie stężenia tych metali mogą ograniczać możliwości zastosowania iłłów poznańskich do uszczelniania odpadów.

Nadmierna koncentracja metali ciężkich (cynk, kadm, chrom, kobalt, miedź, nikiel, arsen i ołów) negatywnie wpływa na organizmy żywe. Zbadane osady zawierają metale w stężeniach dopuszczalnych dla terenów przemysłowych (Rozporządzenie..., 2002), jednak dla gleb i pól uprawnych zawartość chromu i cynku, szczególnie w drobnych frakcjach ziarnowych, zbliża się do wartości granicznych.

Badania prowadzono w ramach projektu badawczego KBN 3P04D 00624.

LITERATURA

- CIUK E., 1970 — Schematy litostratygraficzne trzeciorzędu Niżu Polskiego. *Kwart. Geol.*, **14**, 1: 754–771.
- CULLERS R., 1988 — Mineralogical and chemical changes of soil and stream sediment formed by intense weathering of the Danburg granite, Georgia, USA. *Lithos*, **21**: 301–314.
- DYJOR S., 1970 — Seria poznańska w Polsce Zachodniej. *Kwart. Geol.*, **14**, 1: 819–835.
- GAWRIUCZENKOW I., 2005 — Iły poznańskie jako izolacyjne bariery geologiczne składowisk odpadów komunalnych. *Prz. Geol.*, **53**, 8: 691–694.
- KŁAPYTA Z., ŻABIŃSKI W., 1991 — Iły poznańskie. W: Sorbenty mineralne Polski (red. W Żabiński): 57–64. Wyd. AGH, Kraków.
- PIWOCKI M., 2002 — Ewolucja poglądów na stratygrafię utworów formacji poznańskiej na Niżu Polskim. *Prz. Geol.*, **50**: 255.
- PIWOCKI M., BADURA J., PRZYBYLSKI B., 2004 — Neogen. W: Budowa geologiczna Polski. Stratygrafia. T. 1, cz. 3a. Kenozoik. Paleogen, neogen (red. T. Peryt, M. Piwocki): 71–118. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- PIWOCKI M., ZIEMBIŃSKA-TWORZYDŁO M., 1995 — Litostratygrafia i poziomy sporowo-pyłkowe neogenu na Niżu Polskim. *Prz. Geol.*, **43**, 11: 916–927.
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi.
- SŁODKOWSKA B., 2004 — Palynological studies of the Paleogene and Neogene deposits from the Pomeranian Lakeland area (NW Poland). *Polish Geol. Inst. Sp. Papers*, **14**.
- TAYLOR S.R., Mc LENNAN S.H., 1995 — The geochemical evolution of the continental crust. *Rev. Geoph.*, **33**: 241–265.
- TROĆ M., SADOWSKA A., 2006 — Wiek utworów formacji poznańskiej rejonu Poznania. *Prz. Geol.*, **54**: 588–593.
- WICHROWSKI Z., 1981 — Studium mineralogiczne iłłów serii poznańskiej. *Arch. Miner.*, **37**, 2: 93–196.
- WIEWIÓRA A., WYRWICKI R., 1974 — Minerale ilaste poziomu iłłów płomienistych. *Kwart. Geol.*, **20**, 3: 615–635.