

## Toksykologia litosfery — nowa dziedzina nauk o Ziemi

Zdzisław M. Migaszewski\*, Agnieszka Gałuszka\*\*

*Toksykologia litosfery jest terminem zaproponowanym przez autorów niniejszego artykułu. Wymieniona dziedzina nauk o Ziemi bada geotoksyny, czyli naturalne substancje toksyczne, uwalniane do środowiska przyrodniczego w następstwie procesów geologicznych i działalności antropogenicznej, związanej głównie z eksploatacją, przeróbką i wykorzystaniem kopalni, jak również z budownictwem wodnym, melioracją, nawożeniem pól, itp. Działalność człowieka prowadzi do zintensyfikowania procesów geologicznych (wietrzenia, erozji, wahań zwierciadła wód podziemnych, itp.) oraz remobilizacji geotoksyn. W artykule omówiono źródła i rodzaje pospolitych geotoksyn oraz czynniki ich obiegu geochemicznego. Przedstawiono także zakresy badań w ramach toksykologii litosfery, jakie należy wprowadzić dla programów ochrony środowiska przyrodniczego.*

**Słowa kluczowe:** toksykologia litosfery, geotoksyny — źródła, charakterystyka i czynniki obiegu geochemicznego

Zdzisław M. Migaszewski & Agnieszka Gałuszka — **Lithospheric toxicology — a new field of geosciences.** Prz. Geol., 46: 1270–1274.

*S u m m a r y.* The term lithospheric toxicology, proposed by the present authors, is a new field of geosciences that deals with toxicants (geotoxins) released to the environment as a result of geologic processes: the natural and those triggered by man's activity. The latter also influences abiotic and biotic systems. The natural sources include ore, coal, crude oil and natural gas deposits, mineralized rock formations, and in some parts of the world also toxic products of volcanic eruptions and hydrothermal activity. One of the most important problems connected with mineral deposit mining is acid mine drainage that triggers the migration of many trace metals. Old mines, mine waste piles, tailings, mineral processing wastes, mine and process wastewater ponds and lagoons have a detrimental impact on streams, groundwaters, soils, vegetation, animals and man. Another problem linked to coal mining is pushing methane and carbon dioxide out of abandoned workings as a result of the upward shift of water table. In addition, emissions of hydrogen sulfide and sulfur dioxide in areas of sulfur extraction by a borehole method are a serious concern in some parts of southeastern Poland. Technological processes of many mineral raw materials including coals and ores are also hazardous to the environment. To solve these and other problems in Poland, lithospheric toxicology studies should be incorporated into the national strategy of the Ministry of Environmental Protection, Natural Resources and Forestry. They would encompass detailed locations of potentially toxic areas through geologic, geochemical and biogeochemical mapping, and geophysical surveys, as well as biological reclamation of mine waste piles, biological remediation of contaminated areas, adjustment of land-use management plans to the environment, etc. These practical ventures should be backed up by the basic studies of natural toxicant behavior in the rock-soil-vegetation-atmosphere system, including water-soil and water-plant interactions, within similar rock and soil profiles in differently polluted areas. These studies would be coupled with the assessment of geotoxin concentrations in the media mentioned above, and their impact on animal and man health.

**Key words:** lithospheric toxicology, geotoxins — sources, characteristics and geochemical circulation factors

W rozumieniu autorów, **toksykologia litosfery** zajmuje się truciznami, uwalnianymi do środowiska przyrodniczego w wyniku procesów geologicznych: naturalnych lub wywołanych działalnością człowieka. Tego rodzaju trucizny autorzy proponują nazwać **geotoksynami**. Działalność człowieka, związana głównie z eksploatacją, przeróbką i wykorzystaniem kopalni, jak również z budownictwem wodnym, melioracją, nawożeniem pól, itp., prowadzi do zintensyfikowania procesów geologicznych (wietrzenia, erozji, wahań zwierciadła wód podziemnych, itp.) wywołujących remobilizację geotoksyn. Toksykologia litosfery obejmuje także wpływ geotoksyn na stopień degradacji ekosystemów.

### Podział i przykłady źródeł geotoksyn

Geotoksyny mogą pochodzić ze źródeł naturalnych, będących wynikiem określonych procesów geologicznych lub też ze źródeł antropogenicznych, związanych pośrednio z wymienionymi procesami.

#### Naturalne źródła geotoksyn

##### 1. Erupcje wulkaniczne oraz działalność towarzyszących pro-

\*Państwowy Instytut Geologiczny, Oddział Świętokrzyski, ul. Zgoda 21, 25-953 Kielce

\*\*Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Katolicki Uniwersytet Lubelski, al. Raławickie 14, 20-031 Lublin

cesów hydrotermalnych (gorących źródeł, solfatar, itp.) wprowadzają do środowiska przyrodniczego wiele substancji toksycznych —  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  oraz pierwiastków śladowych (np. As, Sb, Hg, Śe). Do najbardziej destrukcyjnych w tym względzie należał wybuch wulkanu Św. Heleny w stanie Washington w 1980 r., który wyemitował do atmosfery znaczne ilości gazów ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ) i popiołów (wraz z metalami śladowymi). Innym przykładem jest wypełniająca kalderę jezioro Nyos w Kamerunie, które wydziela okresowo  $\text{CO}_2$ . Wyjątkowo wysoka koncentracja tego gazu w 1986 r. doprowadziła do śmierci ok. 2000 osób (Gough, 1993).

2. Procesy bakteryjnego rozkładu substancji organicznej wytwarzają duże ilości metanu na obszarach podmokłych oraz bagien słodkowodnych. W bagnach morskich proces ten ulega zahamowaniu, natomiast w bagnach brakicznych, wykazujących zasolenie pośrednie między wodą słodką a morską, objętość wydzielonego metanu ulega redukcji od 25 do 50% (Gough, 1993). Metan wraz z dwutlenkiem węgla wzmacnia efekt „cieplarniany” Ziemi.

3. Złoża węgla i rud metali oraz strefy silnie okruszczone są źródłami pierwiastków potencjalnie toksycznych lub radioaktywnych (np. As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, Th, Tl, U, Zn). Wiele złóż zostało odkrytych dzięki obecności wokół nich, tzw. aureol mineralizacyjnych, rejestrowanych przez rośliny lub mikroorganizmy (Migaszewski & Gałuszka, 1998 i literatura tam cytowana).

Wody powierzchniowe i podziemne, występujące w obrębie wzbogaconych w piryt kompleksów skalnych, ulegają zakwaszeniu (niskie pH), rozpuszczając przy tym pierwiastki śladowe potencjalnie toksyczne dla roślin, zwierząt i człowieka. Wyllie (1937) podaje przykład śmiertelnego zatrucia arsenem członka rodziny farmerskiej, pijącej wodę z głębokiej studni, zawierającej  $0,4\text{--}10\ \mu\text{g g}^{-1}$  (ppm)

As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. W odległości około 16 km od wymienionej studni występowały strefy mineralizacji arsenopirytowej (FeAsS).

Obszary środkowo-zachodniej części stanu Ohio (USA) wykazują stosunkowo wysoką radioaktywność. Jej źródłem są uranowe czarne łupki, występujące w osadach polodowcowych. Odwrotnie, północno-zachodnie rejony USA ujawniają niską radioaktywność, co wiąże się z częstym wystąpieniem zubożonych w uran bazaltów. W wyniku rozpadu promieniotwórczego uranu i toru powstaje radon — gaz radioaktywny, który w wyniku skomplikowanych interakcji między podłożem skalnym, glebą, atmosferą i elementami konstrukcyjnymi, gromadzi się wewnątrz budynków (Duval & Tanner, 1990; Gundersen, 1990; Otton, 1990).

### Antropogeniczne źródła geotoksyn

1. Górnictwo i związana z nim przeróbka kopalin prowadzi do powstania wielu nowych potencjalnych źródeł skażeń, obejmujących wyrobiska podziemne i powierzchniowe, miejsca składowania urobku, hałdy odpadów górniczych i technologicznych, itp. Wymienione źródła zwiększają prawdopodobieństwo masowego uwalniania licznych metali śladowych (*acid mine drainage*). Roboty górnicze, odstawiające kolejne partie złoża, uruchamiają procesy geologiczne — wietrzenia kopalini i skał towarzyszących. Powszechnym minerałem wielu rud i skał jest piryt (FeS<sub>2</sub>), który łatwo ulega rozkładowi, dając w efekcie końcowym uwodnione tlenki i wodorotlenki żelaza oraz kwas siarkowy. Ten ostatni prowadzi do obniżenia pH wody, przyspieszając tym samym kolejne reakcje chemiczne z różnymi minerałami. W podobny sposób wietrzeją siarczki miedzi, cynku i ołowiu. W wyrobiskach podziemnych tworzą się zarówno naskorupienia i wykwity rozpuszczalnych soli tych metali, jak np. chalkantytu (CuSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O), melanterytu (FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O), itp., jak również kałuże-solanki. W okresach intensywnych opadów lub wiosennych roztopów w wyrobiskach dochodzi do zwiększonego przepływu wód i rozpuszczania wymienionych związków chemicznych. Zmineralizowane wody kopalniane, zasilające cieki powierzchniowe, są poważnym źródłem zanieczyszczeń metalami ciężkimi. Przy eksploatacji siarki metodą otworową dochodzi do zanieczyszczenia siarkowodorem wód podziemnych i powierzchniowych.

Hałdy górnicze i nieczynne wyrobiska powierzchniowe stanowią również potencjalne źródło skażeń. Przykładem jest węgiel brunatny eksploatowany przez dziesiątki lat w północnej części Wielkich Nizin USA. Jest on wzbogacony w molibden i uran. Bydło i owce pasące się w rejonie nieczynnych kopalni odkrywkowych często zapadały na tzw. molibdenozę (molibden w nadmiarze hamuje absorpcję miedzi), wywołującą anemię, biegunkę, zahamowanie wzrostu lub niską reproduktywność (Erdman, 1990).

2. Najwięcej geotoksyn wprowadzają do atmosfery stałe paliwa kopalne — węgiel kamienny i brunatny oraz torf (Medlin & Simon, 1990). Ich spalanie (przemysł energetyczny, pożary pokładów węgla, torfowisk i hałd odpadów węgla) uwalnia do atmosfery ogromne ilości dwutlenku siarki, tlenków azotu oraz pierwiastków śladowych. Podobne związki chemiczne powstają także przy pożarach lasów. Nawet pozornie „czyste” odsiarczzone kaustobiolity płynne, takie jak ropa naftowa i gaz ziemny, jak również modne ostatnio zastępcze paliwa ekologiczne (różne gatunki roślin o dużym przyroście biomasy), są źródłem emisji tlenków azotu oraz węglowodorów aromatycznych. W wyniku reakcji tlenków azotu oraz węglowodorów pochodzących ze spalin samochodów w obecności energii słonecznej, powstaje produkt wtórny — ozon. Należy podkreślić, że zastą-

pie nie w benzynie tradycyjnego środka przeciwstukowego czterocylnego ołowiu jednopierścieniowymi związkami aromatycznymi doprowadziło tylko do przesunięcia punktu ciężkości negatywnego wpływu spalin samochodowych na środowisko przyrodnicze (Manahan, 1994). Węglowodory alifatyczne i pierścieniowe w obecności tlenków azotu (NO) oraz w warunkach inwersji temperatury, niskiej wilgotności i światła słonecznego, wytwarzają smog fotochemiczny, w skład którego wchodzi nie tylko molekule chemiczne lub cząsteczki pyłów, lecz również związki utleniające i aldehydy.

3. Wycieki ropy naftowej i paliw stanowią ogromne zagrożenie dla środowiska przyrodniczego. Głośnym przykładem był wyciek ok. 2600 t ropy z tankowca *Exxon Valdez* w marcu 1989 r., który doprowadził do dewastacji ekosystemów nadbrzeżnych w rejonie Prince William Sound (Alaska). Ocenia się, że zginęło wówczas ok. 300 000 ptaków morskich (Gough, 1993). Innym przykładem są stacje benzynowe, składowiska paliw, rafinerie, itp., na terenach których nieszczelne zbiorniki i rurociągi są potencjalnym źródłem zanieczyszczenia gleb i skał oraz wód powierzchniowych i podziemnych.

4. Rolnictwo i melioracja należą do niepunktowych źródeł skażeń. Stosowanie nawozów mineralnych (np. fosforanów) oraz odpadów górniczych (np. dolomitów kruszonośnych) lub związanych z przeróbką kopalin (np. szlamów poflotacyjnych), może doprowadzić do znacznego skażenia pól uprawnych. Jednym z przykładów jest choroba itai-itai (*ouch-ouch*) rozpoznana u starszych kobiet z prowincji Toyoma w Japonii w 1964 r. Jej objawy to zniekształcenia kręgosłupa, bóle mięśni nóg oraz zwiększona łamliwość kości. Choroba ta wywołana była przypuszczalnie nadmierną koncentracją kadmu, ołowiu i cynku w wodzie pitnej, rybach i ryżu. Źródłem wymienionych metali były zrzuty ścieków przemysłowych z pobliskiej huty do lokalnej rzeki (Fleischer i in., 1974 — cyt. z Gougha i in., 1979).

Z kolei melioracja może wywołać uruchomienie geotoksyn występujących w glebach i skałach. Realizacja projektu melioracyjnego na obszarze od Gór Nadbrzeżnych do Doliny Joaquin (Kalifornia) w latach siedemdziesiątych doprowadziła do przemieszczenia selenu z wyżej położonych partii gór i jego wysokiej koncentracji w glebach, wodach podziemnych i stawach w warunkach klimatu półsuchego (Tidball i in., 1990). Efektem tego procesu było masowe wymieranie ptaków oraz liczne przypadki zatruc u bydła. Do najczęściej spotykanych objawów należał spadek wagi i prawdopodobnie reproduktywności oraz różne zaburzenia w centralnym układzie nerwowym (James i in., 1990). Innym przykładem była budowa tamy w południowych Indiach, która spowodowała podniesienie zwierciadła wody podziemnej i wzrost zawartości molibdenu w podstawowej uprawie tego rejonu — sorgo. Nadmiar wymienionego pierwiastka wywoływał u ludzi rozwój deformacji kości (*genu valgum*) (Agarwal, 1975).

Inne antropogeniczne źródła skażeń, takie jak: składowanie odpadów oraz ścieków komunalnych i przemysłowych lub rozwój transportu drogowego, nie są związane bezpośrednio z wydobywaniem i przeróbką kopalin, tym niemniej ich szkodliwy wpływ na różne abiotyczne i biotyczne elementy środowiska przyrodniczego może być dość znaczny.

### Charakterystyka pospolitych geotoksyn

Niektóre z pierwiastków pospolitych (makroelementów), takie jak: C, Ca, H, K, Mg, N, Na, O, P i S są niezbędne w procesach metabolicznych zachodzących w organizmach żywych (biopierwiastki). Przykładem jest tu siarka wchodząca w skład trzech aminokwasów — metioniny, cysteiny

i cystyny. Z drugiej jednak strony nadmierne koncentracje wielu związków wymienionych pierwiastków mogą niekiedy prowadzić do rozwoju schorzeń, a nawet śmierci organizmu.

**Substancje gazowe.** Do substancji szczególnie toksycznych należą gazy, łatwo przyswajane przez organizmy w procesach oddychania i asymilacji.

Dwutlenek siarki działa podrażniająco na oczy, skórę, błonę śluzową i przewód pokarmowy. W powietrzu utlenia się do  $\text{SO}_3$ , który reagując z wodą daje kwas siarkowy. Ten ostatni wraz z kwasem azotowym, powstałym w wyniku utlenienia tlenków azotu, wchodzi w skład kwaśnych mgieł i deszczów. Synergistyczny efekt działania tlenków siarki i azotu oraz ich kwasów (Freemantle, 1995), jak również ozonu i amoniaku (Boonpragob i in., 1989) oraz lokalnie siarkowodoru, fluorowodoru i chlorowodoru (Gough & Severson, 1976) prowadzi do rozwoju chloroz i nekroz igieł sosny, jodły i świerku, a w konsekwencji do wymierania lasów iglastych na rozległych obszarach Europy Środkowej, szczególnie w trójkącie obejmującym pogranicze Czech, Niemiec i Polski.

Siarkowodor o stężeniu ok.  $1000 \mu\text{g g}^{-1}$  zabija szybciej niż cyjanowodor na skutek paraliżu układu oddechowego (Manahan, 1994). Niższe jego dawki wywołują bóle i zawroty głowy lub podniecenie ze względu na uszkodzenia centralnego układu nerwowego. Siarkowodor łatwo wchodzi w reakcję z metalami, powodując blokadę enzymów.

Dwutlenek azotu atakuje najbardziej wewnętrzne partie płuc, prowadząc do ich obrzęku. Oddychanie powietrzem zawierającym  $200\text{--}700 \mu\text{g g}^{-1} \text{NO}_2$  wywołuje po trzech tygodniach chorobę zwłóknienia oskrzeli (*bronchiolitis fibrosa*) (Manahan, 1994).

Ozon powoduje uszkodzenia błon komórkowych na skutek tworzenia się nadtlenu wodoru. Przy stężeniu dochodzącym do  $1 \mu\text{g g}^{-1}$  wywołuje on spadek ciśnienia krwi, rozdrażnienia, bóle głowy, kaszel, a niekiedy nawet obrzęk płuc (Manahan, 1994).

Fluorowodor powoduje powstanie wrzodów w górnych drogach oddechowych. Uszkodzenia wywołane kontaktem z HF goją się bardzo wolno i ujawniają tendencję do powstania gangreny (Manahan, 1994). Należy podkreślić, że koncentracje fluorków w wodzie dochodzące do  $1 \mu\text{g g}^{-1}$  zapobiegają próchnicy, natomiast ich nadmiar powoduje osłabienie zębów i rozwój fluoroz (wynaturzenia układu kostnego), szczególnie u bydła (Manahan, 1994).

Chlorowodor jest mniej toksyczny od fluorowodoru. Występuje on jako plyn fizjologiczny w żołądkach ludzi i większości zwierząt. Tym niemniej wdychanie oparów HCl powoduje skurcze krtani i obrzęk płuc (Manahan, 1994).

Tlenek węgla przy stężeniach około  $10 \mu\text{g g}^{-1}$  wywołuje zaburzenia w percepcji wzrokowej, do  $100 \mu\text{g g}^{-1}$  — bóle i zawroty głowy, a ok.  $1000 \mu\text{g g}^{-1}$  — gwałtowną śmierć (Manahan, 1994). Długie przebywanie w atmosferze zawierającej niskie stężenia CO powoduje zaburzenia w układzie oddechowym oraz w pracy serca.

#### Węglowodory gazowe i ciekłe.

Węglowodory alifatyczne (metan, etan, propan, butan, itp), podstawowy składnik ropy naftowej i gazu ziemnego, wywołują *dermatitis*, spowodowany rozpuszczaniem tłuszczów zawartych w skórze (Manahan, 1994). Wdychanie ciekłych węglowodorów alifatycznych, zawierających w łańcuchu 5–8 atomów węgla, powoduje depresję centralnego układu nerwowego. Zawartość etyliny w glebie w wysokości  $1 \mu\text{g g}^{-1}$  ma szkodliwy wpływ na roślinność (Heck i in., 1978).

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne oraz

polichlorobifenyle powstają w wyniku spalania kaustobiolitów i śmieci; wiele z nich należy do związków kancerogennych (Manahan, 1994).

#### Związki chemiczne stałe.

Azbest (z grupy serpentynitu) stosowany dawniej jako materiał izolacyjny należy do najbardziej kancerogennych minerałów (Ross, 1990). W ostatnich latach jego zastosowanie w budownictwie uległo jednak znacznemu ograniczeniu.

Na uwagę zasługuje fakt, że nawet pozornie inertny krzem, występujący pospolicie w przyrodzie w postaci kwarcu, może w przypadku dużej koncentracji w atmosferze, prowadzić do rozwoju silikozy (zwłóknienia płuc). Choroba ta wywołuje powstanie w płucach guzków, które czynią organizm bardziej podatny na różne choroby płuc (Manahan, 1994).

#### Pierwiastki śladowe.

Ważną rolę w procesach życiowych organizmów odgrywają również pierwiastki śladowe, zwane też mikroelementami (o koncentracjach poniżej 1%), jak np. Cu, Fe, Mn, Se i Zn, a niekiedy również Co, J, Mo i V. Ich niedobór prowadzi do rozwoju schorzeń u roślin, zwierząt i ludzi, natomiast nadmiar do przypadków ciężkich zatruc. Przedział między zawartością tych pierwiastków niezbędną dla procesów życiowych a ich koncentracją toksyczną jest często bardzo wąski, czego najlepszym przykładem jest selen. Minimalne i maksymalne zapotrzebowanie na ten pierwiastek w paszy dla bydła wynosi odpowiednio  $0,4$  i  $4 \mu\text{g g}^{-1}$ ; objawy zatrucia występują już przy koncentracji powyżej  $4 \mu\text{g g}^{-1}$  (Lakin & Davidson, 1975).

Niektóre z pierwiastków śladowych, jak np.: As, Be, Cd, Cr, Hg, Pb i U są bardzo toksyczne dla organizmu ludzkiego. O ile istnieje na nie zapotrzebowanie fizjologiczne to jest ono raczej niewielkie. Należy tu podkreślić, że niektóre pierwiastki ujawniają szczególną toksyczność w stosunku do roślin, np. Cu, Mn i Zn (Gough i in., 1979).

Arsen jest metaloidem nieszkodliwym, natomiast jego związki nieorganiczne (szczególnie  $\text{As}^{3+}$ , w mniejszym stopniu  $\text{As}^{5+}$ ) są silnie toksyczne (Gough i in., 1979). Wywołują one koagulację protein, tworząc kompleksy z koenzymami, co ogranicza wytwarzanie adenozyno-trójfosforanu w ważnych procesach fosforylacji (Manahan, 1994). Należy podkreślić, że związki organiczne arsenu wykazują znacznie mniejszą toksyczność. Związki arsenu są substancjami kancerogennymi, powodując nowotwory układu oddechowego i skóry. Przyjmuje się, że zawartość arsenu powyżej  $5 \mu\text{g g}^{-1}$  (suchej masy) jest szkodliwa dla roślin, wywołując ich defoliację (NRC, 1977).

Beryl uważany jest przez niektórych badaczy (Schroeder, 1974) za najbardziej toksyczny metal w biosferze, mimo że znane są tylko nieliczne przypadki zatruc (Schubert, 1958). Powoduje on rozwój berylozy (zwłóknienia płuc) i pneumonitis, chorób mogących się ujawnić dopiero po okresie 5–20 lat (Manahan, 1994). Związki berylu, takie jak:  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{BeF}_2$  i  $\text{BeSO}_4$  są toksyczne dla niektórych roślin. Ograniczają one wzrost alfalfy, grochu, pszenicy, sałaty i soi (Gough i in., 1979). Chrom jest metalem biologicznie nieszkodliwym (NRC, 1974). Jon  $\text{Cr}^{+3}$  wpływa korzystnie na układ krążenia oraz łagodzi różne zaburzenia neuropatyczne, natomiast  $\text{Cr}^{+6}$  tworzy związki silnie toksyczne. Ostatni z wymienionych jest formą trwałą tylko w zakresie pH 5,5–7,5 (Kabata-Pendias, 1993). Posiada on właściwości utleniające, a także powinowactwo do enzymów, przez co może modyfikować przebieg procesów metabolicznych. Jego toksyczne działanie wzmacnia łatwość przenikania przez błony biologiczne. Przy zatruciach chromem pojawiają się uszkodzenia przewodu pokarmowego i oddechowego, zmiany skórne, rakotwórcze,

embriotoksyczne i teratogenne. Należy podkreślić, że jony  $\text{Cr}^{+3}$  i  $\text{Cr}^{+6}$  są silnie toksyczne dla roślin. Przy zawartości 1–2  $\mu\text{g g}^{-1}$  Cr (suchej masy), rośliny wrażliwe wykazują wędnięcie, niekiedy również zanik korzeni (Gough i in., 1979).

Kadm akumuluje się w wątrobie i nerkach, prowadząc do ich uszkodzeń. Powoduje on zaburzenia w cyklach metabolicznych, objawiające się uszkodzeniami układu oddechowego, jak również obrzęk lub zwłóknienie śródmiąższowe płuc oraz raka płuc. Kadm działa szkodliwie na kilka ważnych enzymów. Jest on przyczyną chorób kości (osteomalacja) (Manahan, 1994). Omawiany pierwiastek jest szczególnie toksyczny dla organizmów wodnych, np. minimalna dawka śmiertelna dla złotej rybki wynosi 0,02  $\mu\text{g g}^{-1}$  (Gough i in., 1979).

Ołów jest zawsze toksyczny dla zwierząt i człowieka, oddziałując szkodliwie na układ pokarmowy i naczynioruchowy. Przy długotrwałym narażeniu może on powodować zaburzenia w funkcjonowaniu wątroby. Wymieniony pierwiastek blokuje syntezę hemoglobiny (Manahan, 1994). Ma on również szkodliwy wpływ na centralny i obwodowy układ nerwowy (np. encefalopatia ołowicza u dzieci) oraz nerki (Jakubowski, 1993). Sosna rosnąca na glebach i wapieniach o wysokiej zawartości ołowiu (powyżej 0,5%) w rejonie Lewis i Clark Range (Montana) była zniekształcona i skarłowaciała, a jej igły ujawniały chlorozę (Mudge i in., 1968).

Rtęć występuje w tkankach organizmów przypuszczalnie w postaci organicznej — głównie metylku lub dwumetylku rtęci. Konwersja jej formy nieorganicznej w organiczną odbywa się pod wpływem bakterii anaerobowych, występujących w osadach rzek i strumieni. Dopuszczalna maksymalna koncentracja rtęci w wodzie pitnej nie powinna przekraczać 5  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (U.S. Public Health Service, 1962, cyt. z Gougha i in., 1979). Rtęć przedostaje się poprzez krew do mózgu, zaburzając zachodzące w nim procesy metaboliczne, co prowadzi do powstania drgawek, objawów psychopatologicznych (depresji, bezsenności, nieśmiałości) lub uszkodzeń nerek (Manahan, 1994).

Uran i inne pierwiastki radioaktywne (np.  $^{222}\text{Rn}$ ) wpływają na tworzenie się wolnych rodników, które reagując z makrocząsteczkami komórki lub ze sobą tworzą nadtlenek wodoru — czynnik utleniający. Jest on przyczyną raka płuc, choroby często spotykanej u górników pracujących w kopalniach rud uranu (O'Neil, 1997). Stwierdzono zmiany morfologiczne i genetyczne u borówki bagiennej (*Vaccinium uliginosum* L.) i wierzbowki koprzyca (*Epilobium angustifolium* L.), rosnących nad płytko leżącym złożem smółki uranowej w rejonie Great Bear Lake w Kanadzie (Schacklette, 1962, 1964 — cyt. z Gougha i in., 1979). Późniejsze badania prowadzone na tym samym złożu przez Steere'a (1974, 1977 — cyt. z Gougha i in., 1979) stwierdziły ewolucyjne przekształcenie mchu *Coscinodon arctolimnia* w całkowicie nowy gatunek *Grimmia (Coscinodon) arctolimnia*.

### Czynniki warunkujące obieg geochemiczny geotoksyn

Duże znaczenie w procesie uruchomienia geotoksyn posiada forma chemiczna, z którą są one związane oraz obecność łatwo wietrzejących minerałów towarzyszących (pirytu i innych siarczków), prowadzących do silnego zakwaszenia (obniżenia pH) roztworu i zintensyfikowania procesu wyługiwania licznych pierwiastków.

Forma chemiczna jest ważnym czynnikiem decydującym o toksyczności pierwiastka. Przykładem może być chlor, który jest bardzo toksyczny jako pierwiastek (gaz), natomiast prawie nieszkodliwy (w niewielkich dawkach) w postaci NaCl. Odwrotnie arsen jest inertny jako pierwiastek, natomiast jego

związki nieorganiczne są silnie toksyczne. Poszczególne formy chemiczne pierwiastka są w różnym stopniu przyswajane przez tkanki roślin lub zwierząt, np. seleniany są łatwiej absorbowane przez rośliny niż seleniny (Herring, 1991).

Skład litologiczny i petrograficzny formacji skalnych w sposób istotny wpływa na mobilizację lub unieruchomienie poszczególnych geotoksyn, np. kompleksy skał węglanowych neutralizują kwasy (głównie siarkowy), powstałe w wyniku wietrzenia siarczków, co znacznie obniża ruchliwość metali śladowych w danym środowisku geochemicznym. Podobnie zawartość i rodzaj naturalnych sorbentów (minerałów ilastych, substancji organicznej, fosforanów, tlenków i wodorotlenków glinu, żelaza i manganu) wpływa na stopień unieruchomienia licznych pierwiastków.

Zakres badań geochemicznych, zmierzających do poznania obiegu geotoksyn, powinien obejmować ocenę mechanizmu ich transportu (powietrze, woda) i charakteru środowiska depozycji oraz wyjaśnienie sposobu i przyczyny ich unieruchomienia.

Podstawowe znaczenie dla wyjaśnienia mobilności geotoksyn na określonym etapie cyklu geochemicznego i biogeochemicznego posiada analiza morfologii terenu, warunków klimatycznych i hydrologicznych, jak również budowy geologicznej podłoża skalnego oraz składu taksonomicznego gleb, flory i fauny badanego obszaru. Oprócz koncentracji określonych pierwiastków lub związków chemicznych w miejscu depozycji, należy brać pod uwagę takie czynniki jak: ilość i tempo ich uwalniania ze skały macierzystej, stopień przyswajania przez organizmy oraz czas pobytu w poszczególnych ekosystemach. Informacja taka jest niezbędna dla zrozumienia i przewidywania zachowania się geotoksyn w różnych warunkach geologicznych i geochemicznych. Na podstawie powyższych danych, można dopiero określić związek między stopniem koncentracji badanych geotoksyn a ich wpływem na różne elementy środowiska przyrodniczego.

Należy również pamiętać o kompleksowym oznaczaniu geotoksyn, np. toksyczny wpływ ołowiu na rośliny, zwierzęta i człowieka może być niekiedy zartytu przez obecność pierwiastków towarzyszących, takich jak: arsen, kadm, miedź i cynk. W niektórych przypadkach nadmiar jednego pierwiastka może spowodować deficyt innych, niezbędnych dla przebiegu procesów metabolicznych. Zjawisko takie obserwuje się w krzemianach pakietowych, gdzie niekiedy dochodzi do wysokiej koncentracji  $\text{Mg}^{2+}$  (do 90%) kosztem pozostałych jonów wymiennych ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  i  $\text{Ca}^{2+}$ ), odgrywających ważną rolę biologiczną.

### Wnioski

Badania z zakresu toksykologii litosfery w Polsce powinny obejmować następujące grupy zagadnień:

1. Kontynuowanie badań podstawowych w zakresie przemieszczania się geotoksyn w systemach skała–gleba–roślinność–atmosfera oraz ich sprzężonego oddziaływania na wody powierzchniowe i podziemne oraz zwierzęta i człowieka, a w szerszym ujęciu na poszczególne ekosystemy.

2. Rozpoznanie naturalnych źródeł geotoksyn, wywołanych eksploatacją złóż kopalni oraz dokonanie oceny ich oddziaływania na różne elementy środowiska przyrodniczego. Przykładami mogą być tutaj:

- a) emisje metanu i dwutlenku węgla z nieczynnych wyrobisk górniczych zamykanych obecnie kopalni węgla kamiennego, na skutek wypierania tych gazów przez podnoszące się zwierciadło wód podziemnych,

- b) przenikanie do atmosfery oraz wód podziemnych i

powierzchniowych siarkowodoru i dwutlenku siarki, krążących w górotworze w rejonie wydobycia siarki metodą otworową (rejon Grzybowa i Jeziórka),

c) zanieczyszczenia geotoksynami (głównie metalami śladowymi) wód podziemnych i powierzchniowych na obszarach eksploatacji węgla i rud metali,

d) zagrożenie ze strony nieczynnych wyrobisk górniczych oraz hałd i osadników mineralnych (rud metali, węgla i skał towarzyszących, fosforytów), zawierających znaczne koncentracje pierwiastków toksycznych i promieniotwórczych.

3. Identyfikację kompleksów skalnych, charakteryzujących się obecnością toksycznych i promieniotwórczych anomalii geochemicznych, wraz z oceną ich potencjalnego wpływu na stan środowiska przyrodniczego (np. dewońskie i triasowe anomalie ołowiu lub pierwiastków promieniotwórczych).

4. Opracowanie atlasów geochemicznych i biogeochemicznych dla obszarów skażonych, przedstawiających rozkład przestrzenny geotoksyn w glebach i roślinności. Konieczne jest tu również wykonanie w celach porównawczych takich samych atlasów dla 2–3 parków narodowych w Polsce (Migaszewski i in., 1998).

5. Wykonanie lotniczych map radiometrycznych (rozkładu przestrzennego zawartości uranu), ze wskazaniem regionów o wysokim stopniu ryzyka, szczególnie dla rozwoju budownictwa; z tym ostatnim wiąże się zagadnienie wyznaczenia zawartości radonu (Duval & Tanner, 1990; Gundersen, 1990; Otton, 1990).

6. Wykonanie map przedstawiających rozprzestrzenienie niektórych chorób w powiązaniu z odpowiednimi anomaliami geochemicznymi.

Wyniki badań z zakresu toksykologii litosfery powinny być wykorzystane w programach edukacyjnych, mających na celu podnoszenie świadomości ekologicznej społeczeństwa. Praktyczne implikacje tych badań obejmowałyby również wprowadzenie zabiegów detoksykacyjnych oraz prac rekultywacyjnych przy użyciu roślin (Migaszewski & Gałuszka, 1998) wraz z wykorzystaniem uzyskanej biomasy na potrzeby przemysłu włókienniczego i celulozowo-papierniczego (Strączyński, 1997).

Zapobieganie skażeniu naszej planety powinno być priorytetowym zadaniem człowieka. Substancje toksyczne oddziałują nie tylko na poszczególne narządy i składniki komórek, lecz również mogą wywierać wpływ na systemy rozrodcze i kod genetyczny. Rozwój i przetrwanie naszego gatunku jest ściśle związane z obecnością pełnego spektrum gatunków roślin i zwierząt. Niech chwilą refleksji nad losami naszej cywilizacji będzie dramatyczne motto ze słynnej książki Rachel Carson (1994) *Silent Spring* („Milcząca Wiosna”): „Tak długo, jak człowiek zamieszkuje na tej Planecie, wiosna była porą odrodzenia i śpiewających ptaków. Obecnie, w wielu częściach Ameryki, wiosna jest dziwnie milcząca, ponieważ wiele ptaków jest martwych — są to przypadkowe ofiary naszych nierozważnych prób kontrolowania środowiska przez stosowanie substancji chemicznych, trujących nie tylko insekty, przeciw którym są skierowane, ale również ptaki w powietrzu, ryby w wodzie, glebę dostarczającą nam pożywienia i nieuchronnie (w jakim stopniu, to jeszcze nie wiadomo) samego człowieka”.

Autorzy składają podziękowanie doc. dr hab. Z. Kowalcze-wskiemu z Oddziału Świętokrzyskiego Państwowego Instytutu Geologicznego w Kielcach za przeczytanie tekstu i dyskusję oraz prof. dr. hab. A. Kabacie-Pendias z Instytutu Upraw, Nawożenia i Gleboznawstwa z Puław i Recenzentowi za wnikliwe i krytyczne uwagi.

## Literatura

- AGARWAL A. K. 1975 — Crippling cost of India's big dam. *New Scientist*, 65: 260–261.
- BOONPRAGOB K., NASH T. H. & FOX C. A. 1989 — Seasonal deposition patterns of acidic ions and ammonium to the lichen *Ramalina menziesii* Tayl. in southern California. *Environmental and Experimental Botany*, 29: 187–197.
- CARSON R. 1994 — *Silent Spring*. Houghton Mifflin Co.: 1–368.
- DUVAL J. S. & TANNER A. B. 1990 — Some Basic Facts About Radioactive Radon. U.S. Geol. Surv. Circular, 1033: 163–164.
- ERDMAN J. A. 1990 — Copper-Molybdenum Imbalances and the Incidence of Nutritional Diseases in Livestock and Humans. U.S. Geol. Surv. Circular, 1033: 179–181.
- FREEMANTLE M. 1995 — The Acid Test for Europe. *Chemical Engineering News*, May 1: 10–17.
- GOUGH L. P. 1993 — Understanding Our Fragile Environment. Lessons from Geochemical Studies. U.S. Geol. Surv. Circular, 1105: 1–34.
- GOUGH L. P. & SEVERSON R. C. 1976 — Impact of Point Source Emissions from Phosphate Processing on the Element Content of Plants and Soils, Soda Spring. [W:] Trace Substances in Environmental Health. D. D. Hemphill (ed.). University of Missouri, Columbia: 225–233.
- GOUGH L. P., SHACKLETTE H. T. & CASE A. A. 1979 — Element Concentrations Toxic to Plants, Animals, and Man. U.S. Geol. Surv. Bull., 1466: 1–80.
- GUNDERSEN L. C. 1990 — Geology of the Reading Prong, New York, and Its Application to Predicting Areas That Have High Radon Potential. U.S. Geol. Surv. Circular, 1033: 165–168.
- HECK W. W., KRUPA S. V. & LINZON S. N. 1978 — Methodology for the Assessment of Air Pollution Effects on Vegetation. Specialty Conference sponsored by the Air Pollution Control Association. Minneapolis, Minnesota. April 19–21.
- HERRING J. R. 1991 — Selenium Geochemistry — A Conspectus. U.S. Geol. Surv. Circular, 1064: 5–24.
- JAKUBOWSKI M. 1993 — Skutki zdrowotne narażenia ludzi na ołów. *Medycyna Pracy*, 6: 20–34.
- JAMES L. F., MAYLAND H. F. & PANTER K. E. 1990 — Selenium Poisoning in Livestock. U.S. Geol. Surv. Circular, 1064: 75–79.
- KABATA-PENDIAS A. 1993 — Biogeochemia chromu, niklu i glinu. [W:] Chrom, nikiel i glin w środowisku. Problemy ekologiczne i metodyczne. *Z. Nauk.*, 5. PAN Komitet Naukowy przy Prezydium PAN „Człowiek i środowisko”: 9–14.
- KING T. V. V. 1995 — Environmental Considerations of Active and Abandoned Mine Lands. Lessons from Summitville, Colorado. U.S. Geol. Surv. Circular, 2220: 1–38.
- LAKIN H. W. & DAVIDSON D. F. 1973 — Selenium. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, 820: 573–576.
- MANAHAN S. E. 1994 — Environmental Chemistry. CRC Press, Inc.: 1–811.
- MEDLIN J. H. & SIMON F. O. 1990 — The Role of Coal Characterization in the Control of Acid Precipitation. U.S. Geol. Surv. Circular, 1033: 105–118.
- MIGASZEWSKI Z. M. & GAŁUSZKA A. 1998 — Wykorzystanie roślin w prospekcji geologicznej oraz w pracach rekultywacyjnych. *Prz. Geol.*, 46: 594–599.
- MIGASZEWSKI Z. M., LAMOTHE P. J. & CROCK J. G. 1998 — Badania geochemiczne i biogeochemiczne w parkach narodowych. *Prz. Geol.*, 46: 240–244.
- MUDGE M. R., ERICKSON R. L. & KLEINKOPF D. 1968 — Reconnaissance geology, geophysics and geochemistry of the southeastern part of the Lewis and Clark Range, Montana. U.S. Geol. Surv. Bull., 1252-E: 1–35.
- National Research Council, Committee On Biologic Effects Of Atmospheric Pollutants 1974 — Chromium. Washington National Acad. Sci.: 1–155.
- National Research Council, Committee On Biologic Effects Of Atmospheric Pollutants 1977 — Arsenic. Washington National Acad. Sci.: 1–332.
- O'NEIL P. 1997 — Chemia środowiska. Wyd. Nauk. PWN. Warszawa-Wrocław: 1–307.
- OTTON J. K. 1990 — Potential for Indoor Radon Hazards — A First Geologic Estimate. U.S. Geol. Surv. Circular, 1033: 171–173.
- ROSS M. 1990 — Hazards Associated with Fibrous Minerals. U.S. Geol. Surv. Circular, 1033: 175–178.
- SCHROEDER H. A. 1974 — Environmental metals; Specific effects on the human body. [W:] Environmental Problems in Medicine. W. D. McKee (ed.). Springfield Illinois, Charles C. Thomas, Publisher: 656–683.
- SCHUBERT J. 1958 — Beryllium and berylliosis. *Sci. Amer.*, 199: 27–33.
- SEVERSON R. C. & GOUGH L. P. 1992 — Selenium and Sulfur Relationships in Alfalfa and Soil under Field Conditions, San Joaquin Valley, California. *J. Environ. Quality*, 21: 353–358.
- STRĄCZYŃSKI S. 1997 — Zawartość ołowiu w wybranych gatunkach roślin uprawianych na glebach zanieczyszczonych miedzią i ołowiem. [W:] Mat. Symp. „Ołów w środowiku — problemy ekologiczne i metodyczne”. A. Kabata-Pendias i in. (red.): 7.
- TIDBALL R. R., SEVERSON R. C., McNEAL J. M. & WILSON S. A. 1990 — A Potential Source Area for Selenium and Mercury in Agriculture Drainage Water at Kesterson Reservoir, San Joaquin Valley, California. U.S. Geol. Surv. Circular, 1033: 125–131.
- WYLLIE J. 1937 — An investigation of the source of arsenic in a well water. *Canadian Public Health J.*, 28: 128–135.