

## Anomalie geochemiczne Pb–Zn–Cd w glebach na Górnym Śląsku

Józef Lis\*, Anna Pasieczna\*

### Pb–Zn–Cd geochemical anomalies in soils of Upper Silesia

**S u m m a r y.** Upper Silesia soils were analysed (338 samples from the topsoil 0.0–0.2 m and 338 from subsoil 0.4–0.6 m). The aim was to estimate the continuation in subsoil a geochemical anomalies of zinc, lead and cadmium detected in the superficial soil layer and to try to distinguish between natural (geological) and anthropogenic anomalies. The contents of As, Ca, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, S and Zn was analysed using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP–AES) and Atomic Absorption Spectrometry (AAS) methods. The total, carbonate and organic carbon contents were determined by coulometric method. The results obtained for both layers are presented as block diagrams (Fig. 1–15).

The data obtained from spatial element location in the topsoil and subsoil indicate, that on the most of the examined area the superficial soil layer is contaminated with cadmium, lead, zinc and sulphur. When going more deeply, the contaminated area tend to be limited by the historical and contemporary metal mining zones. The most intensive anomalies related to the ore-bearing formation outcrops occupy greater areas in the subsoil. The copper and arsenic anomalies practically disappearing at the depth of 0.4–0.6 m are entirely of anthropogenic origin.

The calculated partial correlation coefficients for the 0.0–0.2 m layer permitted to establish the following associations: Zn–Cd–Cu–Pb–As; Fe–Mn–As–S;  $C_{org}$ –pH–Cu, Ca–Mg–S–pH– $C_{org}$ . They reveal that series of factors (clay minerals, iron oxides and hydroxides, organic matter, pH) affect the metal concentration. The main source of metal and sulphur are the industrial fallout and metal ore mining.

At the subsoil layer (0.4–0.6 m) the partial correlation coefficients revealed the associations: Zn–Pb–Cd and Ca–Mg. The Ca–Mg association is due to lithological origin, the Zn–Pb–Cd one was found typical for Zn–Pb ore deposit.

The presented study showed, that the correlation analysis in conjunction with a presentation of spatial distribution of element location from different depths, allow to make a distinction between anthropogenic and natural anomalies.

W wyniku badań geochemicznych Górnego Śląska (Lis & Pasieczna, 1995a) wykryto rozległe anomalie cynku, ołowiu i kadmu w powierzchniowym poziomie gleb (0,0–0,2 m).

Anomalie te wywołane są obecnością złóż Pb–Zn oraz eksploatacją, przeróbką rud i hutnictwem metali. Na ich intensywność jak i zasięg powierzchniowy miały wpływ zarówno czynniki naturalne (geologiczne) jak i antropogeniczne. Poniższe opracowanie obejmuje badania uzupełniające, których celem jest ocena kontynuacji w podglebiu (0,4–0,6 m) tych anomalii geochemicznych, na tle zróżnicowania niektórych innych pierwiastków i kwasowości gleb. Podjęto też próbę rozróżnienia anomalii pochodzenia antropogenicznego od anomalii naturalnych.

### Przedmiot badań

W badaniach wykorzystano niektóre wyniki ze zbioru analiz chemicznych gleb z wyżej wymienionego atlasu oraz nowe wyniki analiz próbek podglebia z tych samych punktów opróbowania.

Wyboru próbek do badań dokonano biorąc za podstawę mapy rozmieszczenia ołowiu i cynku w glebach z poziomu 0,0–0,2 m. Założono siatkę profili ok. 5 x 5 km (ryc. 1 i 2). Wśród tych profili 8 ma kierunek prostopadły do rozciągłości anomalii geochemicznych (i generalnie prostopadły do rozciągłości struktur geologicznych) zaś 5 jest równoległych. Odległość między punktami opróbowania na profilach wynosi około 2 km. Analizom chemicznym poddano 338 próbek podglebia z poziomu 0,4–0,6 m.

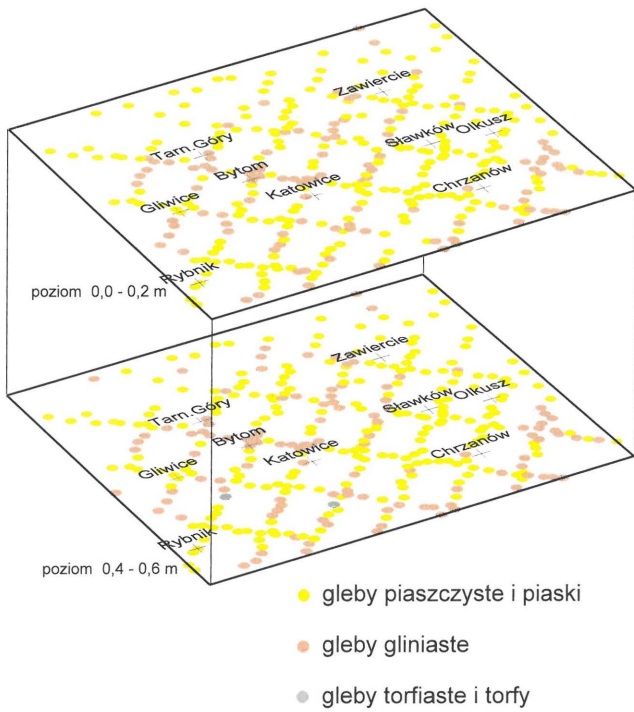
Analizy chemiczne na zawartość As, Ca, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, S, Zn wykonano stosując roztworzenie próbek za pomocą HCl (1:4) a oznaczenia pierwiastków przeprowadzono metodą atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem plazmowym (ICP–AES). Dla próbek z poziomu 0,4–0,6 m określono dodatkowo całkowite zawartości Al, Ca, Mg, Fe, Mn stosując rozkład mieszaniną kwasów; fluorowodorowego, azotowego i solnego. Oznaczenia pierwiastków wykonano metodami: spektrometrii absorpcji atomowej (AAS) i ICP–AES. Oznaczenia węgla całkowitego, węglanowego i organicznego wykonano metodą kulometryczną. Oznaczenia pH w środowisku wodnym przeprowadzono według procedury stosowanej w gleboznawstwie.

### Charakterystyka głównych źródeł anomalii geochemicznych w glebach Górnego Śląska

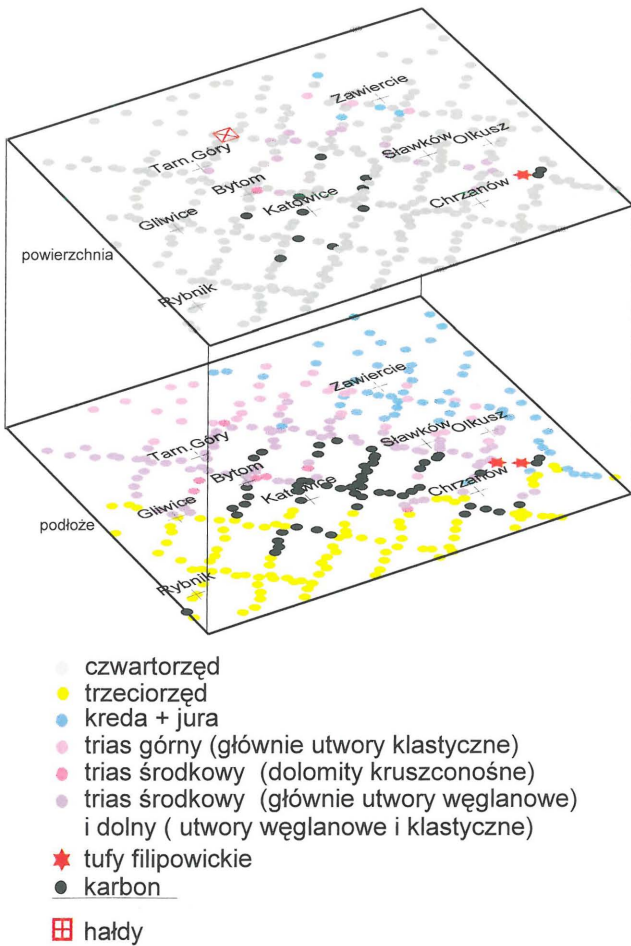
Do czynników naturalnych powodujących powstawanie anomalii geochemicznych należy budowa geologiczna regionu, a przede wszystkim występujące tu złoża rud cynkowo-ołowiowych. Karbońskie złoża węgla kamiennych i towarzyszące im skały płonne występujące w rejonie górnośląskim nie mają większego wpływu na powstawanie naturalnych anomalii geochemicznych metali ciężkich.

Rozwój górnictwa kruszcowego i węglowego oraz przemysłu hutniczego i energetycznego spowodowały powstanie źródeł zanieczyszczeń o charakterze antropogenicznym. Eksploatacja złóż kruszczowych prowadzona w licznych, płytkich kopalniach na wychodniach formacji rudonośnych oraz prymitywna technologia wytopu metali z rud (szczególnie w XVI–XVIII w.) doprowadziły do mechanicznego rozproszenia odpadów wokół wyrobisk. W wyniku wietrzenia odpadów następowała migracja metali do gleb, wód gruntowych i powierzchniowych. O takim mechanizmie powstawania anomalii świadczy fakt, że najwyższe zawartości ołowiu, cynku i kadmu w glebach obserwuje się w miejscach starych, dawno nieczynnych wyrobisk górniczych, a nie w rejonach współczesnej ich eksploatacji. W przeszłości, w pobliżu miejsc wydobywania często lokalizowane były ówczesne zakłady przeróbki, wzbogacania i hutnictwa, które również miały swój udział w zanieczyszczeniu środowiska.

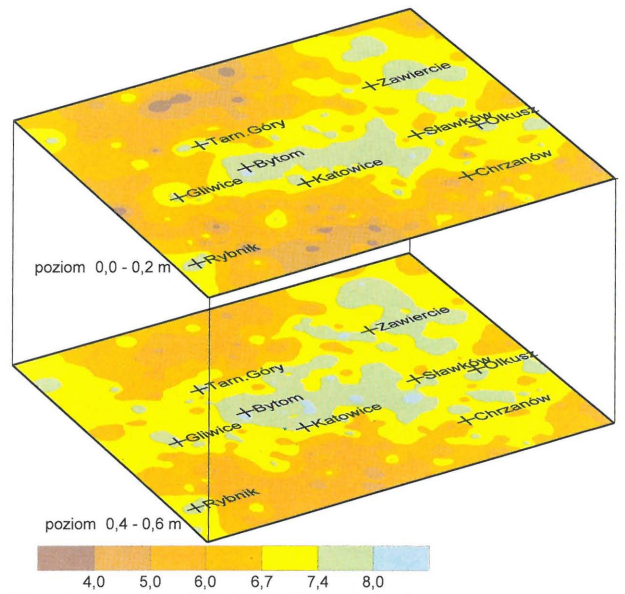
\*Państwowy Instytut Geologiczny, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa



Ryc.1. Rodzaje gleb w punktach opróbowania  
Fig.1. Kind of soils in sampling points

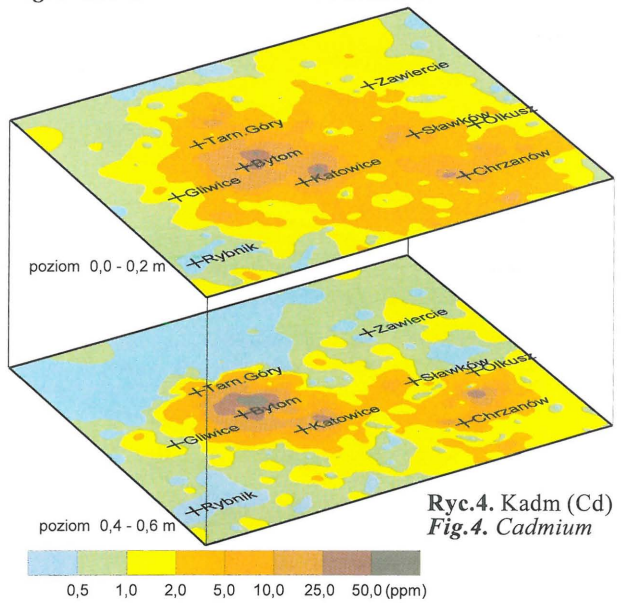


Ryc.2. Utwory geologiczne w punktach opróbowania  
Fig.2. Geological formation in sampling points

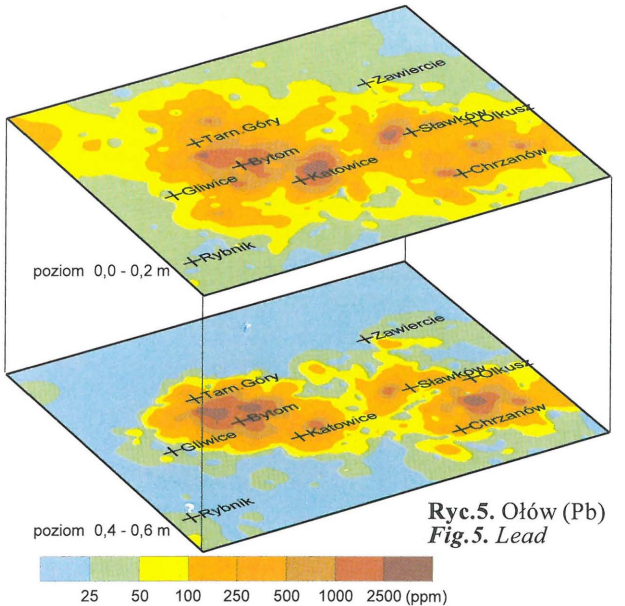


Ryc.3. Kwasowość (pH-H<sub>2</sub>O) w glebach  
Fig.3. Soils acidity (pH-H<sub>2</sub>O)

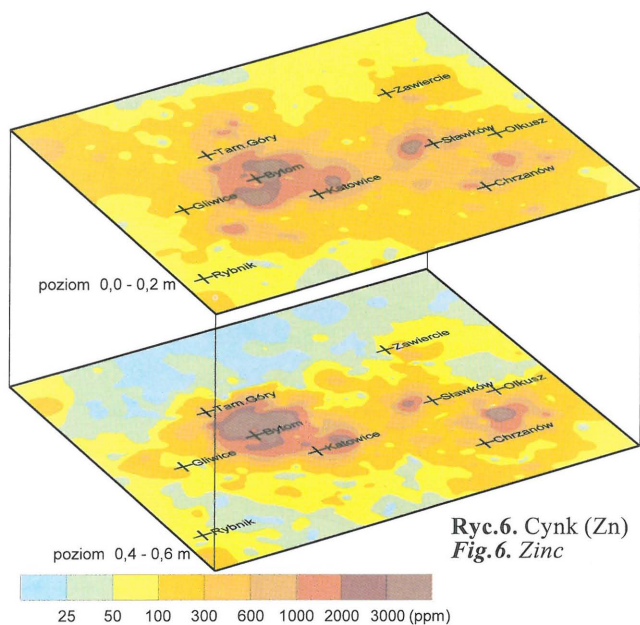
Ryc.4 - 15. Rozkłady zawartości pierwiastków w poziomach glebowych:  
Fig.4 - 15. Elements distribution in soil horizons:



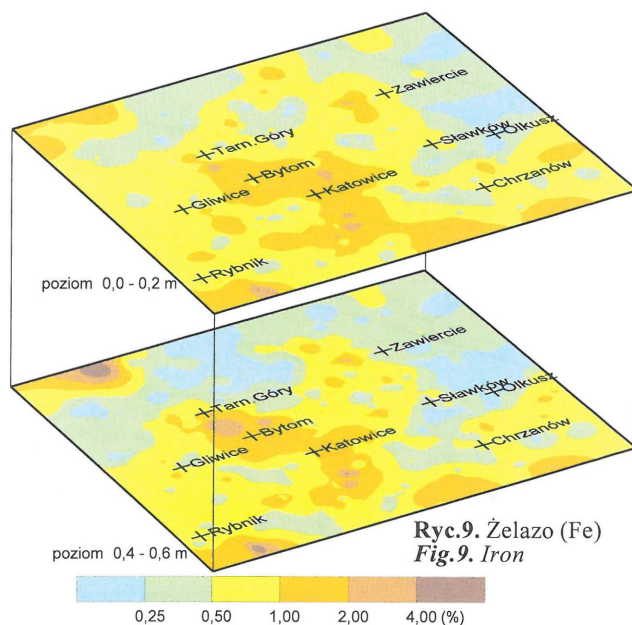
Ryc.4. Kadm (Cd)  
Fig.4. Cadmium



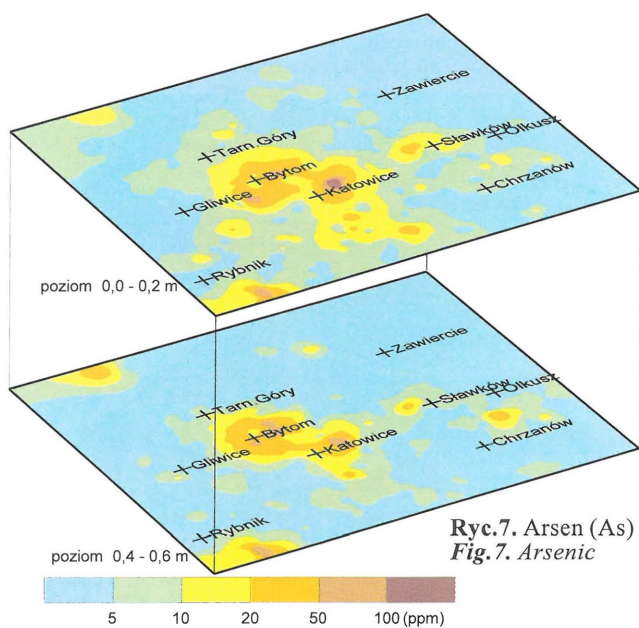
Ryc.5. Ołów (Pb)  
Fig.5. Lead



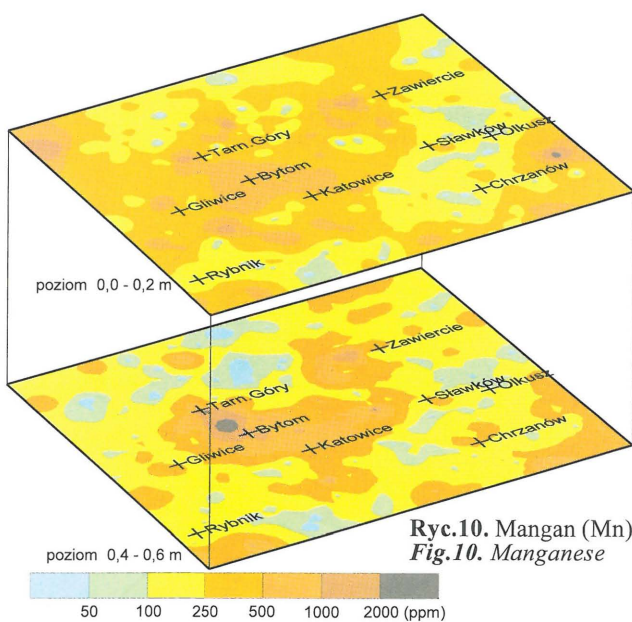
Ryc.6. Cynk (Zn)  
Fig.6. Zinc



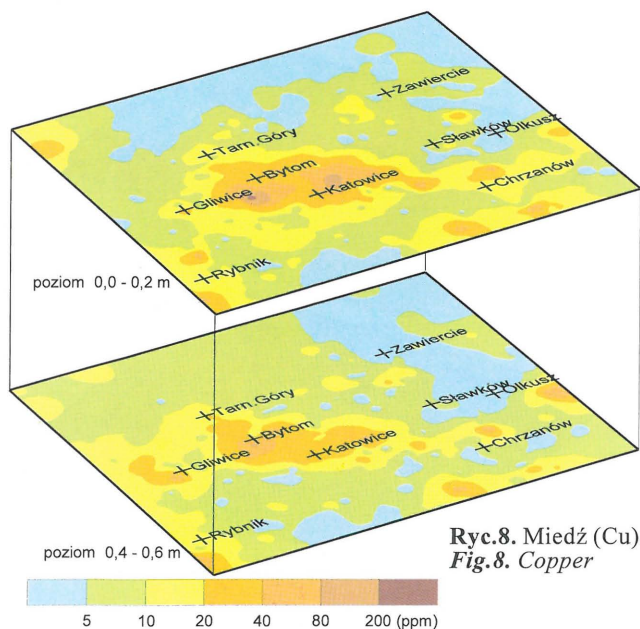
Ryc.9. Żelazo (Fe)  
Fig.9. Iron



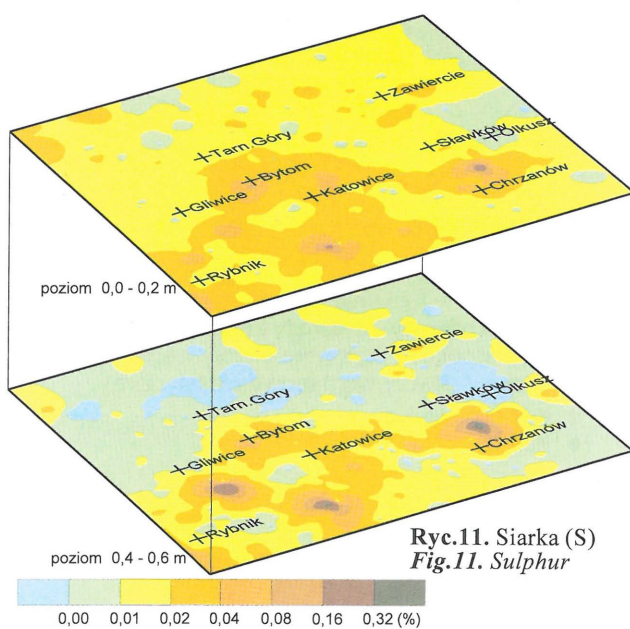
Ryc.7. Arsen (As)  
Fig.7. Arsenic



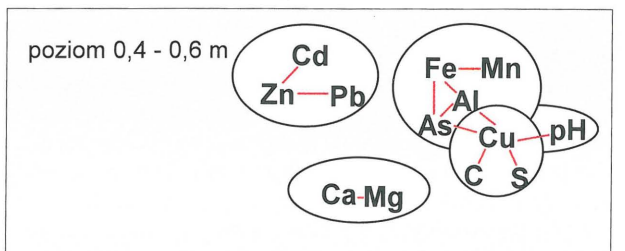
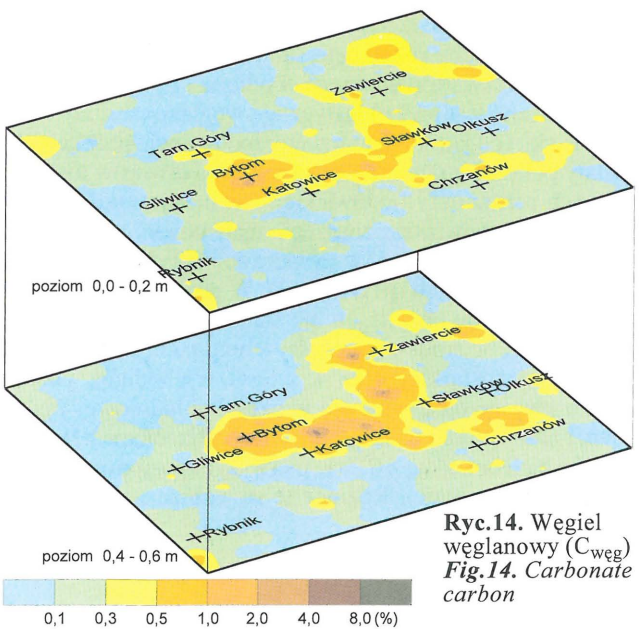
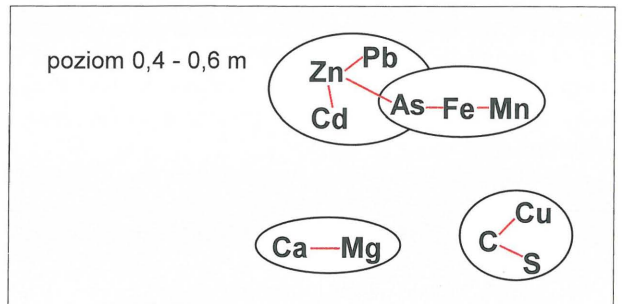
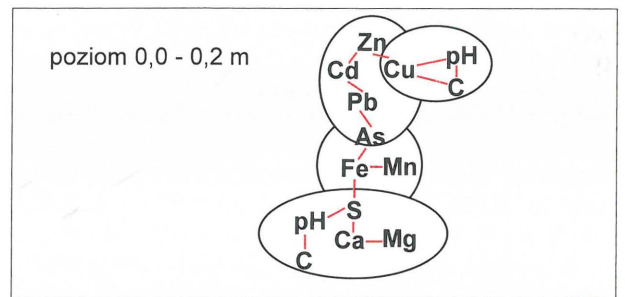
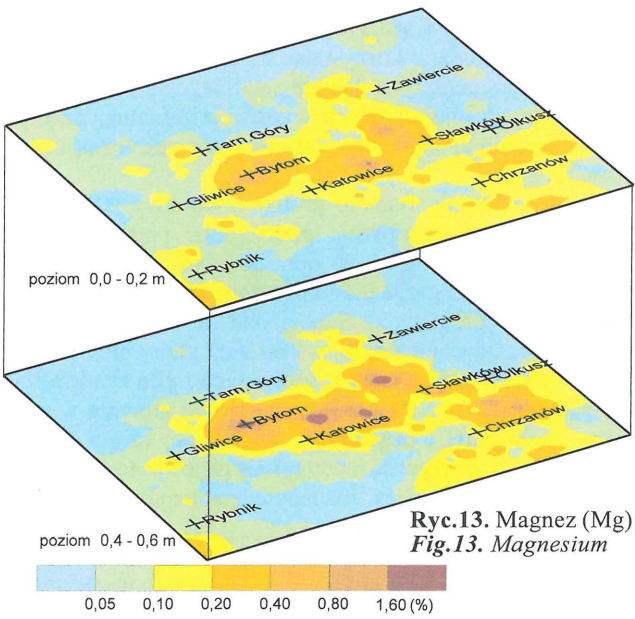
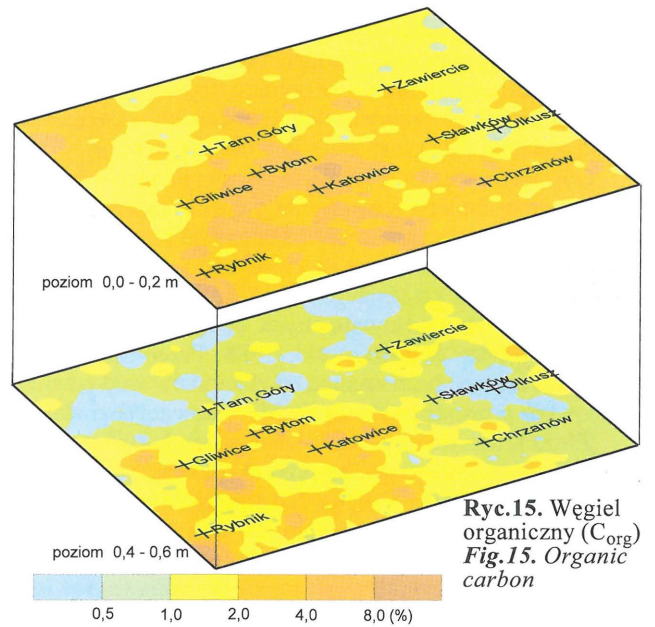
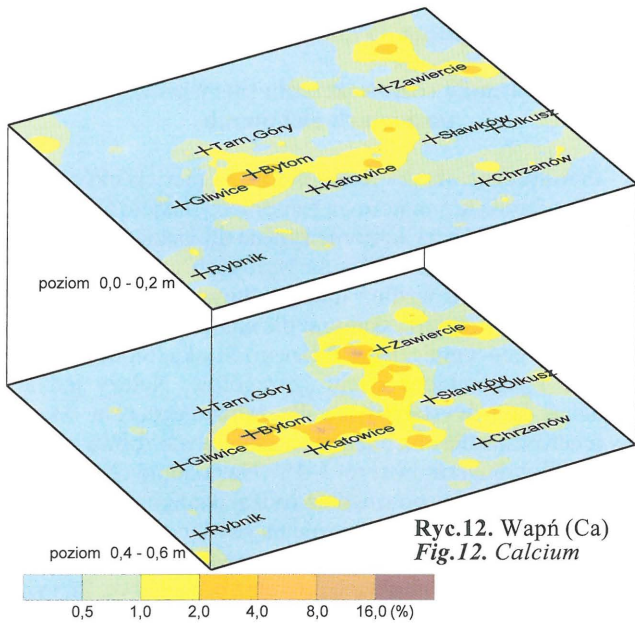
Ryc.10. Mangan (Mn)  
Fig.10. Manganese



Ryc.8. Miedź (Cu)  
Fig.8. Copper



Ryc.11. Siarka (S)  
Fig.11. Sulphur



Na przełomie XVI i XVII w. w okolicy Olkusza czynnych było przeszło 400 szybów górniczych i działało ok. 20 hut przetapiających rudę (Gloger, 1985). Bardzo silne anomalie metali obserwuje się w pobliżu czynnych i nieczynnych hut metali kolorowych zlokalizowanych poza rejonem występowania złóż kruszców (np. koło Szopienic).

Górnictwo węglowe i związany z nim przemysł energetyczny mają mniejszy wpływ na zanieczyszczenia gleb, chociaż spalaniu węgla towarzyszą emisje pyłów zawierających metale ciężkie i inne pierwiastki toksyczne. Z wydobyciem węgla kamiennego wiąże się odpompowywanie znacznych ilości wód kopalnianych, będących często solankami (Gajowiec & Rózkowski, 1988; Przeniosło, 1995). Wody te zrzucane bezpośrednio do zbiorników wód powierzchniowych prowadzą niekiedy do ich całkowitej degradacji.

Złóża kruszców eksploatowane od średniowiecza oraz złoża węgla kamiennego, których eksploatację rozpoczęto znacznie później, stały się bardzo silnym czynnikiem miastotwórczym, którego wynikiem jest powstanie rozległej i najgęściej w Polsce zamieszkałej aglomeracji górnośląskiej. Jest to następny czynnik wywołujący skażenia środowiska. Zanieczyszczenie gleb związane jest również z transportem kołowym i kolejowym oraz z wysypiskami śmieci i ściekami komunalnymi zrzucanymi do zbiorników wód otwartych.

Rozwój aglomeracji miejskich oraz obecność źródeł energii spowodowały powstanie innych gałęzi przemysłu, nie związanych z bazą surowcową regionu. Wymienić tu można np. Zakłady Chemiczne w Tarnowskich Górach, zanieczyszczające środowisko borem i borem oraz Zakłady Chemiczne w Alwerni odpowiedzialne za anomalie chromu.

W glebach, gdzie na anomalie geochemiczne pochodzenia naturalnego (geologicznego) nakładają się anomalie geochemiczne pochodzenia antropogenicznego, problem ich rozróżnienia jest bardzo trudny i złożony. Dotyczy to szczególnie starych okręgów górnictwa i hutnictwa metali, do których należy górnośląski okręg przemysłowy. W podobnych do górnośląskiego, starych obszarach górnictwa cynkowo-ołowiowego w Wielkiej Brytanii — Derbyshire i Shipham wydzielono następujące czynniki które doprowadziły do zanieczyszczenia gleb metalami (Xiangdong & Thornton, 1993):

- charakter litologiczny zmineralizowanych skał podłoża,
- działalność górnicza prowadząca do rozprzestrzenienia zanieczyszczeń,
- emisje dające wysokie zanieczyszczenia gleb w bezpośrednim sąsiedztwie hut metali.

Naturalne i antropogeniczne asocjacje wielopierwiastkowe są tu zdeterminowane przez skład rud siarczkowych. Jako typową dla tych obszarów górniczych wydzielono asocjacje: Pb–Zn–Ag–As–Sb–Hg, a dla otoczenia huty ołowiu: Pb–Zn–Cd–Sb–As.

W przypadku Górnego Śląska problem jest jeszcze bardziej złożony, gdyż w tym rejonie obok górnictwa i hutnictwa cynku i ołowiu istnieje górnictwo węgla kamiennego i związany z nim przemysł energetyczny, hutnictwo żelaza, przemysł chemiczny oraz rozległa aglomeracja miejska.

Wpływ działalności przemysłowej aglomeracji górnośląskiej na zanieczyszczenie środowiska przyrodniczego wykracza daleko poza obszar Górnego Śląska. Na przykład zanieczyszczenia cynkiem obserwuje się bardzo wyraźnie

w glebach aluwialnych doliny Wisły, co najmniej do ujścia Sanu (Lis & Pasieczna, 1995b).

### Porównanie rozmieszczenia pierwiastków w poziomach glebowych

Przestrzenne obrazy rozmieszczenia pierwiastków wykonano metodą komputerową za pomocą pakietu SURFER for Windows. Obrazy kartometryczne dla poziomu 0,0–0,2 m pomimo, że oparte tylko na wynikach analiz próbek z punktów leżących wzdłuż linii profilowych są generalnie zbieżne z obrazami uzyskanymi dla całego zbioru punktów dla Atlasu geochemicznego Górnego Śląska. Są mniej precyzyjne i pozbawione wielu szczegółów. Należy jednak ocenić je jako wystarczające dla założonego celu. Mapy wygenerowane dla obu poziomów glebowych zestawiono w postaci blokdiagramów (ryc. 3–15). Na podobnych blokdiagramach zobrazowano również rodzaj analizowanych gleb (ryc. 1) oraz utwory geologiczne na powierzchni terenu i w podłożu czwartorzędu (na podstawie map geologicznych w skali 1 : 200 000) w punktach pobrania próbek (ryc. 2). Przy analizie obrazów kartometrycznych były pomocne obliczenia powierzchni zajmowanych przez gleby o określonych zawartościach pierwiastka lub wielkości parametru pH. Obliczenia te wykonano korzystając z funkcji pakietu SURFER. Uzupełnieniem tych danych są obliczenia parametrów statystycznych obejmujących wartość minimalną, maksymalną, średnią arytmetyczną, średnią geometryczną i medianę (tab. 1)

**Gleby** (ryc. 1). Badane próbki z warstwy 0,0–0,2 m reprezentowane są głównie przez gleby piaszczyste, w mniejszym stopniu gliniaste oraz pojedyncze próbki gleb torfiastych. W poziomie 0,4–0,6 m wyraźnie wzrasta udział próbek gleb gliniastych. Należą one do różnych typów. Dominujące znaczenie mają wśród nich gleby płowe, brunatne wytworzone z piasków gliniastych i glin zwałowych (Kowalkowski in., 1994). Występują one głównie w północno-zachodniej i południowo-wschodniej części terenu. Doliny rzeczne pokrywają mady i gleby glejowe i torfowo-glejowe. Na obszarach miast znaczny udział mają gleby antropogeniczne i hałdy górnicze.

**Geologiar** (ryc. 2). Na przeważającym obszarze badane gleby wytworzone są z utworów czwartorzędowych reprezentowanych przez osady glacialne (gliny morenowe i utwory fluwioglacjalne), eoliczne (lessy) oraz piaski, żwiry i mady akumulacji rzecznej. W stosunkowo nielicznych przypadkach gleby rozwinięte są bezpośrednio na skałach podłoża podczwartorzędowego. Podłożo czwartorzędu reprezentowane jest przez klastyczne i węglanowe skały różnego wieku (od karbonu do trzeciorzędu). Dwie próbki gleb zostały pobrane z punktów występowania utworów tufogenicznych permu (tufy filipowickie). Dla metalogenezy badanego obszaru największe znaczenie mają utwory węglanowe triasu środkowego a przede wszystkim dolomity kruszczońskie.

**Kwasowość gleb (pH)** (ryc. 3). W poziomie 0,0–0,2 m gleby o odczynie obojętnym lub słabo alkalicznym występują głównie w środkowej części terenu na obszarze aglomeracji górnośląskiej oraz w części wschodniej. Gleby bardzo kwaśne obserwuje się w części południowej i północnej na zwartych obszarach leśnych. Przeciętne pH gleb wzrasta z głębokością z 6,2 (w pierwszym poziomie) do 6,7 (w drugim poziomie). Różnice te są jeszcze wyraźniejsze

**Tab.1. Parametry statystyczne pierwiastków chemicznych i kwasowości próbek gleb z poziomu powierzchniowego 0,0–0,2 m\* (N=338) i podglebia 0,4–0,6 m\*\* (N=338) — trawienie HCl (1:4) oraz próbek podglebia 0,4–0,6m\*\*\* (N=338) — rozkład w HF+HNO<sub>3</sub>+HCl; As, Cd, Cu, Mn, Pb, Zn w ppm, Al, Ca, Fe, Mg, S, C<sub>org</sub> i C<sub>węg</sub> w %**

Pierwiastek	Zakres	Średnia arytm.	Średnia geometr.	Mediana
pH*	2,5–8,7	6,4	6,2	6,8
pH**	3,9–9,0	6,8	6,7	7,1
Al***	0,30–12,40	2,21	1,78	0,70
As*	<5–238	8	5	<5
As**	<5–153	<5	<5	<5
Ca*	<0,01–12,40	0,55	0,22	0,23
Ca**	<0,01–21,00	0,68	0,14	0,13
Ca***	0,03–21,00	0,77	0,27	0,21
Cd*	<0,5–101,3	3,9	1,7	1,6
Cd**	<0,5–254,0	0,6	0,8	0,6
Cu*	<1–316	13	7	6
Cu**	1–110	11	6	6
Fe*	<0,01–5,06	0,77	0,53	0,60
Fe**	0,01–6,83	0,70	0,38	0,41
Fe***	0,03–11,50	1,31	0,79	0,81
Mg*	<0,01–2,33	0,13	0,06	0,06
Mg**	<0,01–6,10	0,17	0,05	0,04
Mg***	0,01–6,34	0,27	0,11	0,12
Mn*	2–3507	328	168	231
Mn**	2–5410	291	106	157
Mn***	20–5360	357	191	210
Pb*	3–16 972	245	64	53
Pb**	<3–13 500	196	23	17
S*	<0,005–0,349	0,021	0,015	0,015
S**	<0,005–0,651	0,017	0,008	0,008
Zn*	8–10 188	401	139	121
Zn**	5–33 200	402	61	43
C <sub>org</sub> *	<0,01–22,62	3,00	2,07	2,02
C <sub>org</sub> **	<0,01–29,07	1,47	0,66	0,66
C <sub>węg</sub> *	<0,01–4,29	0,23	0,10	0,10
C <sub>węg</sub> **	<0,01–7,40	0,28	0,07	0,06

gdy porównamy udziały procentowe powierzchni zajmowanych przez gleby o różnym odczynie. W poziomie pierwszym gleby kwaśne i bardzo kwaśne zajmują 60,9%, podczas gdy w poziomie drugim tylko 41,0%. Udział gleb bardzo kwaśnych wynosi odpowiednio 9,2% i 0,7%. Równolegle w poziomie dolnym wzrasta zasięg gleb o odczynie obojętnym i alkalicznym.

**Kadm** (ryc. 4). Zawartość kadmu maleje wraz z głębokością na przeważającej części badanego obszaru (średnie geometryczne zawartości — 1,7 ppm w poziomie górnym i 0,8 ppm w poziomie dolnym). Powierzchnia gleb o stężeniu kadmu przekraczającym umowną wartość graniczną (1 ppm) zmniejsza się z 74,9% w glebach poziomu górnego do 44,0% w glebach poziomu dolnego. Wysokie koncentracje Cd w glebach utrzymują się głównie w obszarach eksploatacji, przeróbki i hutnictwa metali Pb–Zn. Szerokie rozprzestrzenienie podwyższonych zawartości kadmu w powierzchniowej warstwie gleb, głównie w zachodniej części badanego terenu oraz ich redukcja wraz z głębokością wskazuje, że pierwiastek ten w znaczącej części pochodzi z opadów pyłów atmosferycznych pochodzenia przemysłowego.

**Ołów** (ryc. 5). Znamiona podwyższonych zawartości

(>25 ppm) Pb w glebach poziomu 0,0–0,2 m obserwuje się na prawie całym badanym obszarze (94,8% powierzchni). W dolnym poziomie gleb powierzchnia ta ulega redukcji do 52,7%. Również gleby o zawartości >100 ppm Pb, zajmujące 36,5% powierzchni w poziomie 0,0–0,2 m, w poziomie 0,4–0,6 m zajmują 21,8%. Zanieczyszczone ołowiem gleby poziomu dolnego występują w obszarach z silnie rozwiniętym górnictwem i hutnictwem Zn–Pb oraz na terenach miejskich aglomeracji katowickiej. Podobnie jak w przypadku kadmu (również cynku) znaczna część zanieczyszczeń gleb pochodzących musi z emisji i opadu pyłów przemysłowych.

**Cynk** (ryc. 6). Obraz przestrzennego rozmieszczenia cynku w badanych poziomach gleb jest prawie identyczny z rozmieszczeniem kadmu, co wskazuje na bardzo silny związek między tymi pierwiastkami. Podobnie jak dla kadmu i ołowiu wraz z głębokością następuje silny spadek koncentracji tego pierwiastka. Świadczą o tym średnie stężenia Zn (odpowiednio 139 ppm w poziomie górnym i 61 ppm w poziomie dolnym) oraz wyraźne zmniejszenie się powierzchni zajmowanej przez gleby o zawartościach przekraczających stężenie 300 ppm w poziomie dolnym (z 26,4% do 10,1%).

**Arsen** (ryc. 7). Zawartości arsenu w glebach badanego rejonu kształtują się na niskim poziomie. Stężenia  $<10$  ppm zajmują 83,4% powierzchni poziomu 0,0–0,2 m i 89,9% powierzchni poziomu 0,4–0,6 m. Gleby o zawartościach arsenu przekraczających stężenia 20 ppm zajmują jedynie 4,8% powierzchni poziomu górnego i 4,2% powierzchni poziomu dolnego. Występują w obszarach miejskich Bytomia i Katowic oraz k. Lublińca, Rybnika, Chrzanowa i Sławkowa.

**Miedź** (ryc. 8). Przeciętne zawartości miedzi w glebach obu badanych poziomów są niskie i bardzo zbliżone (odpowiednie średnie geometryczne 7 i 6 ppm). W obrazie kartograficznym widoczna jest jednak pewna redukcja powierzchni o wyższych koncentracjach wraz z głębokością. Powierzchnia gleb o zawartościach  $<20$  ppm w poziomie górnym obejmuje 66,6%, a w poziomie dolnym wzrasta do 70,7%. Natomiast powierzchnie dla gleb o podwyższonych stężeniach Cu ( $>40$  ppm) odpowiednio zmniejszają się z 3,0 do 1,2% wraz z głębokością. Gleby bogatsze w miedź występują podobnie jak gleby bogate w arsen na obszarze aglomeracji katowickiej oraz k. Rybnika, Chrzanowa, Oświęcimia i Krzeszowic.

**Żelazo, mangan** (ryc. 9 i 10). Obrazy geochemicznego rozkładu obu pierwiastków w badanych poziomach gleb są podobne. Wyższe zawartości Fe i Mn występują w powierzchniowym poziomie. Ich średnie geometryczne stężenia znacznie się różnią w obu poziomach. Powierzchnie o wyższych zawartościach Fe i Mn ulegają bardzo wyraźnej redukcji wraz z głębokością i utrzymują się głównie na obszarze aglomeracji katowickiej.

**Siarka** (ryc. 11). W glebach z głębokości 0,0–0,2 m na prawie całym badanym obszarze, zawartości siarki utrzymują się na nieco podwyższonym poziomie (0,01–0,02%). Stężenia  $>0,02\%$  występują głównie na obszarze Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. W poziomie dolnym następuje ograniczenie powierzchni o podwyższonej zawartości siarki do obszaru GZW.

**Wapń, magnez, węgiel węglanowy** (ryc. 12, 13 i 14). Przeciętne zawartości wapnia w obu poziomach (tab. 1) znacznie się różnią (0,22% Ca w poziomie górnym i 0,14% w poziomie dolnym). Natomiast obrazy przestrzennego rozmieszczenia wapnia w glebach są bardzo podobne w obu poziomach glebowych. Zajmują one (dla zawartości  $<1\%$  Ca) 89,0% w pierwszym i 84,6% powierzchni w drugim. Istotne różnice obserwuje się dopiero przy wysokich stężeniach Ca, gdy powierzchnia zajmowana przez gleby o zawartościach  $>2\%$  Ca wzrasta od 1,3% w poziomie górnym do 4,4% w poziomie dolnym. Szczególnie wyraźne pola podwyższonych stężeń wapnia w poziomie dolnym obserwuje się między Piekarami Śląskimi a Libiążem (na W od Chrzanowa) i między Ostrężnicą (na S od Olkusza) a Siewierzem. Anomalie te są zlokalizowane w obszarze głównych wystąpień dolomitów kruszczońskich.

Średnie geometryczne zawartości magnezu w obu poziomach glebowych są zbliżone i wynoszą odpowiednio 0,06 i 0,05%. Rozkłady przestrzenne stężeń magnezu w badanych poziomach są bardzo podobne do rozkładów przestrzennych wapnia. Tak jak dla wapnia, pola podwyższonych stężeń magnezu w dolnym poziomie układają się w dwa ciągi w obszarach głównych wystąpień dolomitów kruszczońskich.

Przestrzenne obrazy rozmieszczenia węgla węglanowego w poziomach glebowych są zbliżone do rozmieszczenia wapnia i magnezu.

Węglany tych pierwiastków są głównym źródłem węgla węglanowego.

**Węgiel organiczny** (ryc. 15). Zasobność w węgiel organiczny poziomu 0,0–0,2 m gleb jest znaczna i przeciętnie wynosi 2,07%. Niekiedy osiąga 8%. Wraz z głębokością zawartość  $C_{org}$  spada do przeciętnej wartości 0,66%. W poziomie dolnym wyższe stężenia  $C_{org}$  występują w obszarze GZW.

## Analiza korelacyjna

### Korelacja liniowa

Dla określenia związków zachodzących między zawartościami pierwiastków oraz kwasowością w badanych glebach obliczono współczynniki korelacji liniowej. Wynika z nich, że w obu poziomach glebowych zachodzą istotne statystyczne związki dodatnie między większością zmiennych (na poziomie prawdopodobieństwa 95 lub 99%). Najsilniejsze związki wyrażone wielkością współczynników korelacji stwierdzono między cynkiem i kadmem, cynkiem i ołowiem, ołowiem i kadmem, arsenem i ołowiem, arsenem i kadmem, arsenem i miedzią, żelazem i manganem, wapniem i magnezem. Przeprowadzona analiza korelacyjna nie pozwala jednak odpowiedzieć na zasadnicze pytanie umożliwiające odróżnienie anomalii geochemicznych pochodzenia antropogenicznego od anomalii naturalnych pochodzenia geologicznego.

### Korelacja cząstkowa

W następnym etapie interpretacji wyników badań zastosowano analizę korelacji cząstkowej. Współczynniki korelacji cząstkowej informują o sile związku między dwoma zmiennymi z pominięciem wpływu oddziaływania innych zmiennych danego zbioru. Dla zilustrowania można przytoczyć następujący przykład.

Współczynniki korelacji liniowej dla par Zn/Pb, Zn/Cd, Pb/Cd wynoszą:  $R_{Zn/Pb} = 0,82$ ;  $R_{Zn/Cd} = 0,99$ ;  $R_{Pb/Cd} = 0,80$  natomiast współczynniki korelacji cząstkowej (wyłączając wpływ innych zmiennych) dla tych par są następujące:  $R_{Zn/Pb} = 0,27$ ;  $R_{Zn/Cd} = 0,97$ ;  $R_{Pb/Cd} = 0,18$ .

Powyższe dane wskazują na brak zależności statystycznej między ołowiem i kadmem, wysoki współczynnik korelacji liniowej między tymi pierwiastkami wynika z faktu, że cynk jest silnie skorelowany z kadmem i równocześnie z ołowiem. Obniżenie wartości współczynnika korelacji cząstkowej między cynkiem a ołowiem wiąże się przypuszczalnie z innymi czynnikami wpływającymi na koncentrację Pb.

Na podstawie obliczeń współczynników korelacji cząstkowej skonstruowano diagramy (ryc. 16–18) pozwalające na wyciągnięcie bardzo interesujących wniosków.

1. W poziomie glebowym 0,0–0,2 m znaczące współczynniki korelacji cząstkowej (ryc. 16) przedstawiają skomplikowany splot zależności między pierwiastkami i ich asocjacjami. Można wydzielić następujące asocjacje: **Zn-Cd-Cu-Pb-As**; **Fe-Mn-As-S**;  **$C_{org}$ -pH-Cu**; **Ca-Mg-S-pH- $C_{org}$** .

2. Asocjacje pierwiastków wskazują, że w powierzchniowej warstwie gleb na koncentrację pierwiastków wpływa wiele czynników takich jak: kwasowość gleb, zasobność w substancję organiczną, zawartość wapnia i żelaza. Są to czynniki typowe, regulujące zachowanie się pierwiastków w procesach hipergenicznych. Nie wyjaśniają one jednak źródeł pochodzenia pierwiastków (głównie metali). W połącze-

niu z analizą ich przestrzennego rozmieszczenia oraz faktem obniżania zawartości wraz z głębokością na przeważającej części badanego obszaru można sądzić, że głównym źródłem metali i siarki są opady pyłów przemysłowych oraz górnictwo rud.

3. Współczynniki korelacji cząstkowej (ryc. 17) dla pierwiastków z poziomu 0,4–0,6 m układają się w odmienną i bardziej wyrazistą konfigurację. Wyróżnić możemy następujące asocjacje: **Zn-Pb-Cd-As**; **Fe-Mn-As**; **Ca-Mg**; **C<sub>org</sub>-Cu-S**. Decydującą rolę odgrywają tu czynniki naturalne, wynikające z budowy geologicznej. Obliczenia współczynników korelacji cząstkowej z uwzględnieniem całkowitej zawartości pierwiastków skałotwórczych (Al, Ca, Fe, Mg, Mn) ujawniają asocjacje pochodzenia litologicznego **Ca-Mg** oraz złożowego **Zn-Pb-Cd** typową dla rud cynkowo-olowiowych tego regionu (ryc. 18). Brak związku statystycznego Zn, Pb, Cd z wapniem i magnezem jest zrozumiałe, przy przyjęciu poglądu, że mineralizacja kruszcowa jest nałożona na procesy dolomityzacji a nie jest z nimi syngenetyczna.

4. Wyraźnie wtórne, z dużym prawdopodobieństwem antropogeniczne, są asocjacje dla których czynnikami koncentracji w procesie migracji jest glin (minerały ilaste), żelazo (tlenki i wodorotlenki żelaza), węgiel organiczny (substancje organiczne) oraz w mniejszym stopniu kwasowość gleb. Arsen jest związany po części z minerałami ilastymi, po części z tlenkami żelaza (i manganu). Z minerałami ilastymi jest związana też część miedzi, która podobnie jak siarka wiąże się z substancją organiczną. Na koncentrację miedzi pewien wpływ ma również pH gleb.

### Podsumowanie

Dane uzyskane z analizy przestrzennego rozmieszczenia pierwiastków w poziomach glebowych 0,0–0,2 m (warstwa orna) i 0,4–0,6 m (podglebie) wskazują, że na większości badanego obszaru powierzchniowa warstwa gleby zanieczyszczona jest kadmem, ołowiem, cynkiem i siarką. Wraz z głębokością następuje redukcja powierzchni gleb zanieczyszczonych metalami ograniczając się do terenów intensywnego górnictwa metali, zarówno współczesnego jak i historycznego. W przypadku arsenu i miedzi zasięg anomalii w obu badanych poziomach gleb jest znacznie mniejszy i ogranicza się do obszaru aglomeracji katowickiej.

Redukcja powierzchni gleb zanieczyszczonych metalami (Cd, Pb, Zn) wraz z głębokością wskazuje, że głównym czynnikiem zanieczyszczającym są opady pyłów bogatych w te pierwiastki pochodzące z emisji przemysłowych.

Znaczący udział tego czynnika w zanieczyszczeniu gleb cynkiem i ołowiem wokół Kombinatu Górniczo-Hutniczego Bolesław wykazały też badania Fabera & Niezgody (1982). Ze względu na nakładanie się zbyt wielu czynników (emisje przemysłowe, wielowiekowa eksploatacja górnictwa) zacierających pierwotne stosunki geochemiczne, autorzy ci nie byli w stanie określić jednak wpływu podłoża geologicznego na stężenie pierwiastków w glebach.

Stwierdzono znaczne różnice w przestrzennym rozmieszczeniu metali w zależności od głębokości opróbowania. Gleby powierzchniowego poziomu (0,0–0,2 m) o anomal-

nych koncentracjach metali\* zajmują w stosunku do całej badanej powierzchni: 74,9% dla kadmu; 36,5% dla ołowiu; 26,4% dla cynku. W poziomie podglebia (0,4–0,6 m) odpowiednie powierzchnie wynoszą: 44,0% dla kadmu; 21,8% dla ołowiu; 17,8% dla cynku.

Podobnie zachowują się arsen, miedź i siarka. Obniżenie zawartości badanych pierwiastków wraz z głębokością na znacznym obszarze występowania anomalii geochemicznych wskazuje, że ich źródłem są opady pyłów atmosferycznych pochodzenia przemysłowego.

W przypadku miedzi i arsenu anomalie praktycznie zanikają na głębokości 0,4–0,6 m. Prawdopodobnie anomalie Cu i As są w całości pochodzenia antropogenicznego.

Metale typowe dla rud górnośląskich (Cd, Pb i Zn) na większości badanego terytorium są pochodzenia antropogenicznego i częściowo również zanikają wraz z głębokością. Jednak najbardziej intensywne ich anomalie, szczególnie związane z wychodniami formacji rudonośnych, zachowują się odmiennie. W ich przypadku obserwuje się nawet pewien wzrost powierzchni jaką zajmują najwyższe anomalie na głębokości 0,4–0,6 m.

Na podstawie analizy korelacji cząstkowej stwierdzono, że w powierzchniowym poziomie glebowym głównymi czynnikami koncentracji metali i siarki jest zawartość substancji wiążących metale (minerały ilaste, tlenki i wodorotlenki żelaza, substancja organiczna) oraz kwasowość środowiska. W podglebiu czynniki te determinują jedynie zawartości miedzi, arsenu i siarki. Asocjacja kruszcowa Zn–Pb–Cd w podglebiu stanowi w głównej mierze aureolę wywołaną obecnością mineralizacji kruszcowej. Zbyt mała ilość obserwacji nie pozwala na stwierdzenie jak głęboko sięgają skażenia gleb w pobliżu dawnych i współczesnych zakładów hutnictwa Zn–Pb usytuowanych poza obszarem występowania rud.

Przeprowadzone badania geochemiczne wskazują, że analiza korelacyjna w połączeniu z obrazami przestrzennego rozmieszczenia pierwiastków na różnych głębokościach może być skuteczną metodą, pozwalającą z dużym prawdopodobieństwem odróżniać w glebach anomalie antropogeniczne od naturalnych.

### L i t e r a t u r a

- FABER A. & NIEZGODA J. 1982 — Roczn. Glebozn., 1/2: 109–119.  
 GAJOWIEC B. & RÓŻKOWSKI J. 1988 — Kwart. Geol., 32: 715–728.  
 GLOGER Z. 1985 — Encyklopedia staropolska ilustrowana. T. II. Wiedza Powszechna. Warszawa.  
 KOWALKOWSKI A., TRUSZKOWSKA R. & BORZYSZKOWSKI J. 1994 — Mapa regionów morfogenetyczno-glebowych Polski w skali 1 : 500 000. Pol. Tow. Glebozn.  
 LIS J. & PASIECZNA A. 1995a — Atlas geochemiczny Górnego Śląska 1 : 200 000. Państw. Inst. Geol. Warszawa.  
 LIS J. & PASIECZNA A. 1995b — Atlas geochemiczny Polski 1 : 2 500 000. Państw. Inst. Geol.  
 PRZENIOSŁO S. (red.). 1995 — Bilans zasobów kopalin i wód podziemnych w Polsce wg stanu na 31.12.1994. MOŚZNIŁ, Państw. Inst. Geol.  
 XIANGDONG L. & THORNTON I. 1993 — Applied Geochemistry. Suppl. Issue 2: 51–56.

\* Jako anomalne przyjęto następujące wartości graniczne: dla As — 20 ppm; dla Cd — 1 ppm; dla Cu — 50 ppm; dla Pb — 100 ppm; dla Zn — 300 ppm.