

Piotr CIEŚLOK

Instytut Geologii Stosowanej, Politechnika Śląska, Gliwice

## MIGRACJA WYBRANYCH METALI CIĘŻKICH W SKAŁACH REJONU RZĘDKOWIC (k. ZAWIERCIA)

**Streszczenie.** Niniejsze opracowanie przedstawia wyniki badań skał pobranych ze sztucznego odsłonięcia w miejscowości Rzędkowice k. Zawiercia – wapieni skalistych oraz piasków występujących w warstwie druzgotu wapiennego, piasków formierskich wypełniających komin krasowy, a także residuum Jaskini Głębokiej występującej w odległości około 2 km od badanego odsłonięcia. Najmniejsze koncentracje metali ciężkich występowały w wapieniach, w których stężenia nie odbiegały zbyt od naturalnych zawartości metali w tych utworach. Znaczne wzbogacenie w metale ciężkie zanotowano natomiast w piaskach formierskich. Bardzo zbliżone zawartości metali co w piaskach zaobserwowano także w residuum jaskiniowym.

## MIGRATION OF SELECTED HEAVY METALS IN ROCKS OF RZĘDKOWICE AREA (NEAR ZAWIERCIE)

**Summary.** The paper presents results of examination of rocks collected from an artificial basset in Rzędkowice near Zawiercie – rocky limestone and sand, which occur in calcareous breccia layer, moulding sand that fill a karst chimney and the residuum of the Głęboka Cave. The researches show diversification of chosen heavy metals concentrations in particular types of rocks and enrichment of metal content in moulding sand and in residuum of the Głęboka Cave.

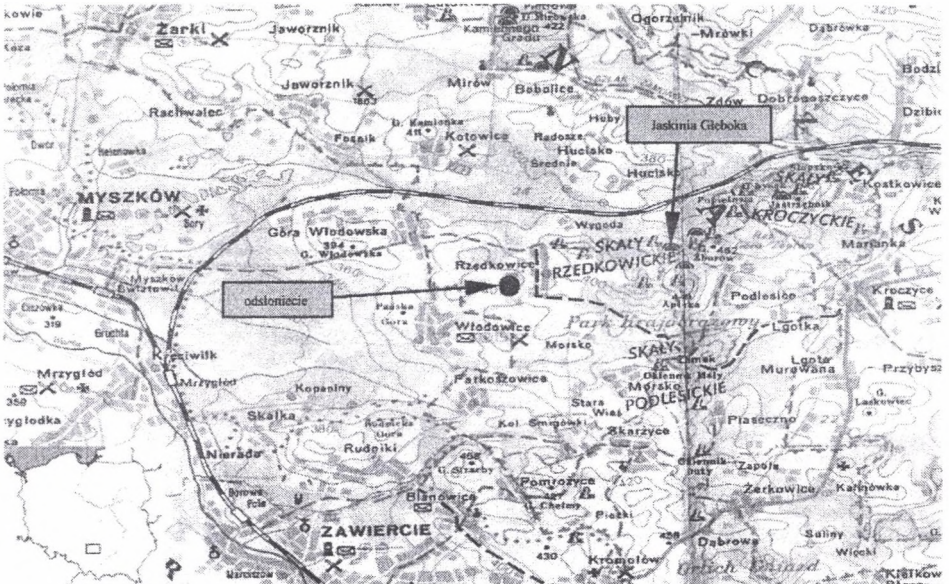
Wyżyna Krakowsko – Wieluńska zajmuje obszar o powierzchni około 2500 km<sup>2</sup>. Jest to największy na terenie Polski rejon występowania skał wapiennych, będący jednocześnie największym polskim obszarem występowania jaskiń [2].

Ten specyficzny w skali kraju rejon zarówno pod względem walorów krajobrazowych, jak i budowy geologicznej powinien być szczególnie chroniony. W związku z tym utworzono na tym obszarze Park Krajobrazowy Orlich Gniazd oraz liczne rezerваты [4].

Teren ten narażony jest na negatywne oddziaływanie ze strony człowieka poprzez rozwój zakładów przemysłowych różnych branż (głównie przemysłu ciężkiego), oddziaływanie ośrodków miejskich, komunikację oraz intensywną gospodarkę rolną, czego wynikiem jest zanieczyszczenie tego środowiska [3], [7].

Występujące na danym obszarze gleby lekkie o małej pojemności sorbcyjnej nie stanowią odpowiedniej bariery izolacyjnej w migracji zanieczyszczeń, mogą one więc łatwo przenikać do podłoża skalnego oraz do wód [5].

Niniejsze opracowanie przedstawia wyniki badań skał pobranych ze sztucznego odstonięcia w miejscowości Rzędkowie k. Zawiercia – wapieni skalistych oraz piasków występujących w warstwie druzgotu wapiennego, a także piasków formierskich wypełniających komin krasowy. W celu przesłedenia migracji metali ciężkich w masywie wapiennym badaniom poddano także residuum Jaskini Głębokiej znajdującej się w rezerwacie Góra Zborów, a występującej w odległości około 2 km od badanego odstonięcia (rys. 1).

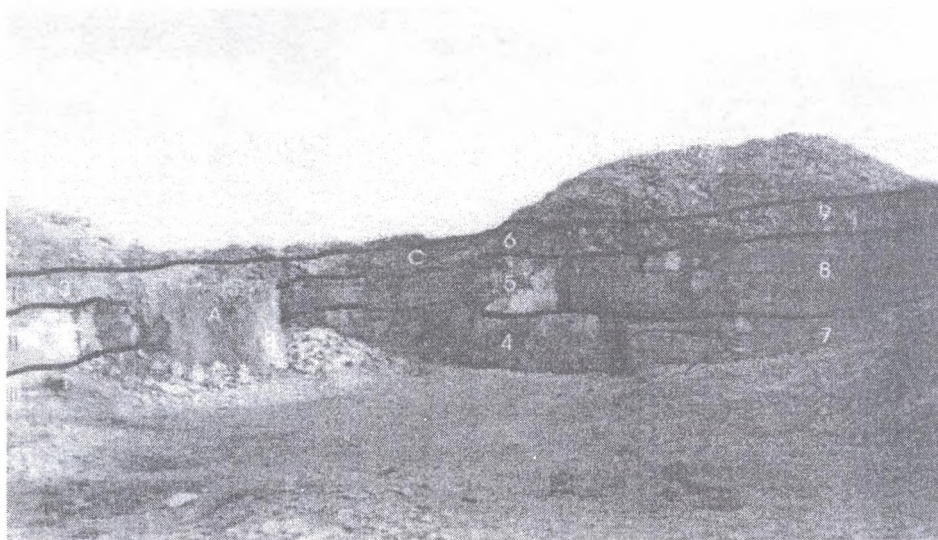


Rys. 1. Lokalizacja obszaru badań  
Fig. 1. Location of research area

### Charakterystyka petrograficzna wapieni i piasków

W odśłonięciu wyróżniono trzy różniące się makroskopowo odmiany wapieni skalistych:

1. w strefie górnej – druzgot wapienny,
2. w strefie środkowej – wapień płytowy,
3. w strefie dolnej – wapień blokowy.



Fot. 1. Lokalizacja wyróżnionych makroskopowo odmian wapieni w odśłonięciu oraz miejsca pobrania próbek [1]: I – warstwa druzgotu wapiennego, II – wapień płytowy, III – wapień blokowy; 1,2,3,4,5,6,7,8,9 – miejsca pobrania próbek wapieni; A,B,C – miejsca pobrania próbek utworów piaszczystych

Photo 1. Location of macroscopic distinguished variation of limestone in basset and places of sampling [1]: I – stratum of calcareous breccia, II – lamellar limestone, III – block limestone; 1,2,3,4,5,6,7,8,9 – places of limestone sampling; A,B,C – places of sandy formation sampling

Występujące w spągu wapień blokowe są zbite, masywne, z nielicznymi spękaniem. Powyżej występują wapień płytowe, bardziej spękane, tworzące cienkie ławice. Strefa górna to różnej wielkości okruchy wapieni tworzące druzgot, otoczone utworami pylastymi i piaszczystymi, przykrywa go warstewka gleby lekkiej o grubości około 10 cm.

W odśłonięciu napotkano również piaski formierskie o zróżnicowanym zabarwieniu. Dominuje w nich barwa brunatna, przechodząca w jasnożółta, miejscami intensywnie czerwona. Piaski formierskie stanowią prawdopodobnie wypełnienie komina krasowego.



Do badań pobrano próbki wapieni z trzech wyróżniających się makroskopowo stref oraz próbki piasków z komina krasowego (próbki A i B) i druzgotu (próbka C), które poddano obserwacjom mikroskopowym i analizie chemicznej.

Obserwacje mikroskopowe wykazały, że wyróżnione makroskopowo odmiany wapieni mają zbliżoną budowę mikroskopową. Są to wapienie o strukturze organodetrytycznej, budujący skałę kalcyt występuje w kilku generacjach – tworzy bioklasty, masę mikrytowo – sparytową, a także prawidłowe romboedryczne kryształy oraz większe konkrecje powstałe w wyniku rekrytalizacji. Badane wapienie są słabo zsylikowane. Krzemionka występuje w postaci drobnych konkrecji chalcedonowych.

Wapienie są czyste chemicznie. Zawartość CaO w wyróżnionych odmianach jest wysoka, dochodzi do 53,39 %, niewielka zawartość  $Al_2O_3$  wiązana jest w minerałach ilastych (stwierdzonych rentgenograficznie),  $Fe_2O_3$  tworzy wodorotlenki, które występują w formie bezpostaciowej lub skrytokrystalicznej [1].

Wyniki analiz laboratoryjnych wskazują, że badane próbki wapieni posiadają zbliżoną budowę petrograficzną oraz podobny skład chemiczny. Są to wapienie jednorodne i bardzo czyste.

Podobieństwo składu petrograficznego oraz chemicznego we wszystkich odmianach pozwala przypuszczać, że opisywane wapienie tworzyły jeden sediment, w którym na skutek wietrzenia zaznaczyła się jego podzielność wzrastająca w kierunku stropu, przechodząc w strefie przypowierzchniowej w druzgot.

Zawartość metali ciężkich w wapieniach jest niewielka i w większości przypadków nie przekracza naturalnej zawartości metali w tych skałach [6].

Największe koncentracje metali ciężkich występują w strefie dolnej wapieni blokowych, mniejsze zawartości posiadają wapienie płytowe oraz wapienie tworzące druzgot. Nieznaczne różnice w zawartości metali w poszczególnych odmianach mogą być związane ze stopniem wietrzenia wapieni.

W miarę rozwoju procesów wietrzenia fizycznego, prowadzącego do zeszcelinowacenia wapieni, metale ciężkie mogły być przemieszczane z poziomów wyżej leżących przechodząc w niższe - do wapieni blokowych, mniej skrasowiałych i posiadających większą w porównaniu z pozostałymi odmianami, zawartość minerałów ilastych i wodorotlenków żelaza, co powoduje, że mają one większe zdolności sorbcyjne [1]. Wyjątek stanowi Mn, którego wzbogacenie dostrzega się w przypowierzchniowych partiach odsłoniętych skał.

Tabela 1

Analiza chemiczna wapieni, piasków formierskich i residuum Jaskini Głębokiej

	WAPIENIE			PIASKI FORMIERSKIE			RESIDUUM JASKINIOWE	
	Analiza chemiczna [%]							
	Strefa dolna-wapieni blokowy	Strefa środkowa-wapieni płytowy	Strefa górna-okruch z drugotgu	Próbka-A (komin krasowy)	Próbka-B (komin krasowy)	Próbka-C (druzgot)		Próbka J
SiO <sub>2</sub>	3,36	3,15	5,03	84,15	74,40	79,90	72,37	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,51	0,14	0,35	5,35	10,13	5,50	9,60	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,30	0,10	0,16	3,76	5,33	2,82	5,58	
CaO	53,07	53,39	52,16	1,55	1,70	6,00	5,24	
MgO	ślad	ślad	ślad	0,90	0,75	1,20	ślad	
Na <sub>2</sub> O	0,26	0,21	0,18	0,10	0,16	0,20	0,12	
K <sub>2</sub> O	-	-	-	0,01	0,28	0,16	0,10	
Wilgość	0,10	0,10	0,10	0,30	0,79	0,32	1,11	
Straty prażenia	42,68	42,55	41,44	1,85	5,05	3,90	6,42	
Analiza spektrometryczna ICP [ppm]								
Zn	17,42	14,66	11,00	60,70	511,50	239,60	266,27	
Pb	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	154,07	238,40	172,90	567,16	
Co	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	1,17	29,84	9,06	23,58	
Cd	0,43	0,34	0,42	1,75	5,02	3,46	5,67	
Ni	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	4,96	41,62	17,86	242,69	
Mn	13,22	13,89	15,07	411,44	1464,40	756,90	1704,48	
Cr	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	49,55	
Cu	5,49	5,66	2,81	p.g.o.	p.g.o.	p.g.o.	37,91	

p.g.o. - poza granicą oznaczalności  
 p.g.o. - beyond the determinable limit  
 Pb < 0,040 ppm, Co < 0,003 ppm, Ni < 0,006 ppm, Cr < 0,003 ppm, Cu < 0,001 ppm

Piaski formierskie składają się głównie z kwarcu oraz wodorotlenków żelaza. Kwarc jest ostrokrawędzisty o wielkościach kryształów 0,1 mm – 0,5 mm. Wodorotlenki żelaza tworzą samodzielne skupienia, jak również otoczki wokół kwarcu. Podobnie wykształcone są utwory piaszczyste występujące w warstwie druzgotu. Składają się one głównie z kwarcu oraz minerałów ilastych, w mniejszych ilościach występują wodorotlenki żelaza.

W piaskach zawartość  $\text{SiO}_2$  dochodzi do 84 %. W próbce dominującej w wypełnieniu komina krasowego (próbka B) następuje wzbogacenie w  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , których zawartość jest prawie dwukrotnie większa w porównaniu z piaskami barwy czerwonej (próbka A) i utworami piaszczystymi występującymi w druzgotcie (próbka C) [1].

W piaskach formierskich stwierdzonych w kominie krasowym następuje znaczne wzbogacenie w zawartości metali ciężkich w porównaniu do ich naturalnych koncentracji w utworach piaszczystych [6].

Zawartość metali ciężkich jest zróżnicowana. Próbka B posiada znacznie większe koncentracje metali ciężkich (Zn, Co, Ni oraz Mn) w porównaniu do ich zawartości w piaskach barwy czerwonej (próbka A - fot.1, tab.1). Spowodowane to może być tym, że próbka B jest wzbogacona w minerały ilaste i wodorotlenki Fe o dużej zdolności sorbcyjnej.

Porównując udział metali ciężkich w wapieniach tworzących druzgot ze skałami piaszczystymi otaczającymi ten druzgot (próbka C), można zauważyć znaczny ich udział w skałach piaszczystych. Tak znaczna zawartość metali w tych utworach nie jest więc spowodowana wyłącznie migracją ich z wapieni. Należy przypuszczać, że wzbogacenie nastąpiło z zewnątrz i może pochodzić ze skażenia atmosferycznego – antropogenicznego.

### **Charakterystyka petrograficzna residuum Jaskini Głębokiej**

Jaskinia Głęboka jest jaskinią pochylą o nachyleniu około  $60^\circ$  i głębokości około 22 m. Można w niej wyróżnić dwa tarasy: pierwszy na głębokości 15 m, drugi na głębokości 19 m. W jaskini występuje wiele form naciekowych w postaci stalaktytów, stalagmitów, draperii oraz liczne residua w postaci glin i piaszczystych utworów aluwialnych.

Do badań pobrano próbkę residuum jaskiniowego z głębokości około 20 m od powierzchni terenu.

Z badań mikroskopowych wynika, że dominującym składnikiem w tych skałach jest kwarc, w formie domieszek występują wodorotlenki żelaza oraz minerały ilaste. Ziarna kwarcu mają zróżnicowaną wielkość od 0,1 mm do 0,4 mm, są ostrokrawędziste, co przemawiałoby za ich aluwialnym charakterem.

W składzie chemicznym residuum zawartość krzemionki wynosi ponad 72 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  stanowią sumarycznie ponad 15 %, natomiast zawartość  $\text{CaO}$  wynosi 5,6 %.

Koncentracje niektórych metali w residuum jaskiniowym są większe w porównaniu do ich zawartości w piaskach formierskich, co szczególnie uwidacznia się w przypadku Pb, Cu oraz Cr (w piaskach formierskich były one poza granicą oznaczalności), nieco większa jest także zawartość Ni, pozostałe udziały metali są porównywalne. Spowodowane to może być tym, iż w utworach tych oprócz osadów eluwalnych, będących pozostałością po rozpuszczeniu wapieni, występują w znacznej ilości piaszczyste osady aluwialne, przyniesione wodami z powierzchni. Są one wzbogacone w minerały ilaste i wodorotlenki żelaza, co znacznie podnosi ich zdolności sorpcyjne.

## Wnioski

1. Przeprowadzone badania wykazały znaczne różnice w zawartościach wybranych metali ciężkich w poszczególnych typach skalnych. Ma to związek z występującymi na danym obszarze glebami lekkimi posiadającymi małą pojemność sorbcyjną i nie stanowiącymi odpowiedniej bariery izolacyjnej przed skażeniami atmosferycznymi, w tym również metalami ciężkimi, w wyniku czego łatwo przechodzą one do wód oraz w głębsze poziomy do podłoża skalnego.
2. Największe koncentracje metali ciężkich występują w piaskach formierskich oraz w residuum jaskiniowym, niewielkie koncentracje zaobserwowano w wapieniach.
3. Metale ciężkie wymyte z atmosfery przez wody opadowe przenikają przez warstwę gleby do podłoża skalnego. W zależności od charakteru podłoża mogą one być w nim absorbowane lub też mogą przyczyniać się do uruchamiania pierwiastków w nim zawartych. W piaskach formierskich występujących w strefie przypowierzchniowej obserwuje się absorpcję metali i zwiększenie ich koncentracji. Związane jest to z podwyższoną zawartością w piaskach mineralów ilastych i wodorotlenków żelaza, o większych zdolnościach sorbcyjnych. W przypadku wapieni zawartość metali ciężkich jest niewielka i nie są one w nich absorbowane ze względu na znikomą zawartość w nich mineralów ilastych i wodorotlenków żelaza, a także na ich znaczną zwięzłość.

4. Omawiany masyw wapienny posiada sieć połączonych ze sobą szczelin i spękań umożliwiających migrację roztworów transportujących substancje z powierzchni. Dlatego w badanym residuum Jaskini Głębokiej oprócz utworów eluwialnych, będących pozostałością po rozpuszczeniu wapieni, występują dosyć licznie aluwialne utwory piaszczyste, doprowadzone z powierzchni szczelinami za pośrednictwem roztworów. Tak więc znaczne wzbogacenie w koncentracji metali ciężkich w residuum nie jest wynikiem wyłącznie wylugowania metali z wapieni, lecz w głównej mierze pochodzi z piaszczystych utworów aluwialnych, wzbogaconych w minerały ilaste i wodorotlenki żelaza.

## LITERATURA

1. Cieślak P.: Charakterystyka petrograficzna wapieni z Rzędkowic. Praca dyplomowa magisterska, Biblioteka Instytutu Geol. Stos. Pol. Śl., Gliwice 2000.
2. Heliasz Z., Lewandowski J., Liszkowski J., Wielgomas L.: Objasnienia do szczegółowej mapy geologicznej Polski – 1 : 50 000, ark. Żarki.. PIG, Warszawa 1994.
3. Kulesa K.: Zniszczenia powierzchniowe wapieni jako efekt oddziaływania procesów naturalnych i czynników antropologicznych. Przegląd Geologiczny, nr 12, 1997, s.1275 - 1278.
4. Labus K., Labus M., Morga R.: Znaczenie waloryzacji i ochrony obiektów przyrody nieożywionej oraz zabytków myśli geologiczno-górnictwej dla rozwoju woj. Śląskiego. Przegląd Geologiczny nr 9, 2000, s. 829 - 831
5. Lis J., Pasieczna A.: Atlas geochemiczny Górnego Śląska. PIG, Warszawa 1995.
6. Polański A.: Geochemia i surowce mineralne. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1974.
7. Rejman M., Truszkowca R.: Metody oceny wpływu przemysłu paliwowo-energetycznego na środowisko przyrodnicze (wybrane problemy). Prace i studia nr 28, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska, PAN.



**Abstract**

The paper presents results of examination of rocks collected from an artificial basset in Rzędkowice near Zawiercie – rocky limestone and sand which occur in calcareous breccia layer and moulding sand that fill a karst chimney. In order to observe the migration of heavy metals in calcareous massif the residuum of the Głęboka Cave was also examined. The Głęboka Cave is situated in reserve Góra Zborów, about 2 km from examined basset. The researches show diversification of chosen heavy metals concentration in particular types of rocks and enrichment of metal content in moulding sand and residuum of the Głęboka Cave.