

SPIS TREŚCI

Wstęp – Józef Lis, Anna Pasieczna.....	
Budowa geologiczna i złoża kopalin – Józef E. Mojski, Stanisław Przeniosło, Hubert Sylwestrzak.....	
Zakres i metodyka badań – Józef Lis, Anna Pasieczna.....	
Prace terenowe.....	
Przygotowanie do badań i archiwizacja próbek	
Prace laboratoryjne.....	
Bazy danych i opracowanie map	
Wyniki badań.....	
Gleby, osady śródlądowych zbiorników wodnych, wody powierzchniowe – Józef Lis, Anna Pasieczna	
Pierwiastki promieniotwórcze – Ryszard Strzelecki, Stanisław Wołkowicz	
Podsumowanie – Józef Lis, Anna Pasieczna.....	
Literatura.....	

WSTĘP

Państwowy Instytut Geologiczny-Państwowy Instytut Badawczy od wielu lat prowadzi prace w dziedzinie ochrony środowiska, wykorzystując z powodzeniem metody kartografii geochemicznej. Badania te umożliwiają ocenę stanu zanieczyszczeń środowiska przyrodniczego w szybki, tani i obiektywny sposób.

Atlas geochemiczny Polski jest jednym z pierwszych w serii opracowań kartograficznych wykonanych w skali przeglądowej, głównie dla celów ochrony środowiska. Został przygotowany przez doświadczony zespół geochemików, chemików i kartografów, z wykorzystaniem najnowocześniejszej aparatury analitycznej, umożliwiającej badania zgodnie ze standardami światowymi.

Badaniom poddano gleby, osady rzeczne, strumieniowe i jeziorne oraz wody powierzchniowe. Na obszarach rolniczo-leśnych, przeważających w kraju, pobieranie próbek prowadzono w siatce 5×5 km. Zagęszczonym systemem opróbowania (2×2 km) objęto tereny aglomeracji miejskich (warszawskiej, łódzkiej, krakowskiej, gdańskiej, szczecińskiej, wrocławskiej, poznańskiej i innych, mniejszych) oraz obszary silnie uprzemysłowione (np. region śląsko-krakowski uważany powszechnie za rejon klęski ekologicznej, region tarnobrzeski, legnicko-głogowski oraz Lubelskie Zagłębie Węglowe LZW).

W realizacji opracowania brali udział:

- **J. Lis, A. Pasieczna** – koncepcja i projekt badań, nadzór i koordynacja prac, opracowanie baz danych i map geochemicznych, interpretacja wyników, redakcja map i tekstu;
- **H. Sylwestrzak, J. E. Mojski** – budowa geologiczna Polski;
- **S. Przeniosło, H. Sylwestrzak, A. Pasieczna** – złoża kopalin;
- **R. Strzelecki, S. Wołkowicz** – pierwiastki promieniotwórcze;
- **R. Białostocki, H. Biernat, A. Wojciechowski, D. Poprawa** – nadzór prac terenowych;
- **T. Depciuch, H. Tomassi-Morawiec** – wyznaczanie punktów opróbowania, cyfrowanie współrzędnych;
- **P. Paślawski, K. Jakimowicz-Hnatyszak** – kierownictwo i koordynacja prac analitycznych;
- **A. Bellok, H. Bellok, E. Górecka, I. Jaroń, A. Jaklewicz, J. Kucharzyk, B. Kudowska, D. Lech, M. Liszewska, T. Liszewski, E. Maciołek** – analizy chemiczne;
- **B. Budzicka, B. Karolak, I. Witowska, D. Woźnica** – przygotowanie chemiczne próbek;
- **T. Sztyrak, M. Cichorski, J. Duszyński, A. Nyc, T. Paszkowska, Z. Prasol** – przygotowanie próbek do analiz.

* *

Atlas geochemiczny Polski opracowano (w skali 1:500 000) i wydano (w skali 1:2 500 000) w roku 1995. Informacje dotyczące zanieczyszczenia gleb (a w mniejszym stopniu osadów) z pewnością nie uległy zasadniczym zmianom i zasługują na szerokie udostępnienie w Internecie w celu popularyzacji informacji o środowisku przyrodniczym kraju. W 2012 roku przygotowano prezentowaną wersję internetową atlasu (zmienioną i uzupełnioną).

BUDOWA GEOLOGICZNA I ZŁOŻA KOPALIN

Do ilustracji budowy geologicznej wykorzystano mapy geologiczne zamieszczone w *Atlasie geologicznym Polski* (Znosko, red., 1968) – tabl. 1 i 2.

Syntetyczne przedstawienie budowy geologicznej Polski, jako naturalnego tła procesów geochemicznych, których wynikiem jest rozmieszczenie pierwiastków w glebach, osadach i wodach, zostało ograniczone do tych formacji i struktur, które występują bezpośrednio na powierzchni lub płytko pod powierzchnią i wpływają na stosunki powierzchniowe przez krążenie wód. Formacje głębiej zalegające opisano jedynie w przypadku ich wpływu na środowiska powierzchniowe w wyniku eksploatacji zawartych w nich złóż surowców.

W tak rozumianej budowie geologicznej Polski można wydzielić dwa obszary różniące się wiekiem i wykształceniem utworów geologicznych – pas wyżyn i gór na południu oraz obszar nizinny obejmujący pozostałą część kraju.

Część północna kraju (Niz Polski) jest pokryta utworami czwartorzędowymi, a wychodnie starszych utworów znajdują się tylko w nielicznych miejscach (tabl. 1).

Obszar gór i wyżyn na południu obejmuje Sudety, wał metakarpacki (Górnośląskie Zagłębie Węglowe, Wyżynę Krakowsko-Częstochowską, Nieckę Miechowską, Góry Świętokrzyskie i Wyżynę Lubelską), zapadlisko przedkarpackie i Karpaty. Odsłaniają się tu (choć w sposób nieciągły) utwory geologiczne starsze od czwartorzędu (tabl. 2). Ze względu na znaczne zróżnicowanie budowy geologicznej poszczególne regiony południowej części kraju zostały przedstawione bardziej szczegółowo.

SUDETY

Sudety wraz z przedpołem stanowią peryferyczną część Masywu Czeskiego. Dzielą się na Sudety Zachodnie, wchodzące w obręb lugikum, należące do strefy sasko-turyńskiej, i Sudety Wschodnie (silezikum), należące do strefy śląsko-morawskiej, której pozycja w Masywie Czeskim nie jest całkowicie jasna. Najprawdopodobniej stanowi ona odpowiednik strefy reńsko-hercyńskiej, która obejmuje również podłoże bloku przedsudeckiego, gdzie jednak skały metamorficzno-magmowe są ukryte na większej głębokości.

W Sudetach można wyróżnić następujące jednostki strukturalne: krystalinik karkonosko-izerski z granitowym masywem Karkonoszy, strukturę kaczawską, metamorfik Gór Sowich z intruzjami ramowymi, krystalinik orlicko-śnieżnicki (obejmujący krystalinik Gór Orlickich i Bystrzyckich oraz krystalinik Łądka i Śnieżnika) i masywy granitoidowe. Jednostki te, należące do dolnego piętra strukturalnego, tworzą elewacje strukturalne rozdzielone depresjami, występującymi bądź między nimi, bądź w ich obrębie. Depresje te są wypełnione młodymi, niezmetamorfizowanymi utworami górnego piętra strukturalnego. Należą do nich, między innymi, synklinorium śródsudeckie (depresja śródsudecka) oraz synklinorium północnosudeckie (depresja północnosudecka) wraz z rowem Świerzawy.

Obecność licznych struktur na stosunkowo niewielkim obszarze wpływa na mozaikowy charakter budowy geologicznej. Niewielkie rozmiary elementów tej mozaiki sprawiają, że większe rzeki przecinają utwory kilku jednostek strukturalnych. Przykładem może być Bóbr, którego koryto przecina kolejno: krystalinik karkonosko-izerski, synklinorium śródsudeckie, strukturę kaczawską i synklinorium północnosudeckie, a następnie monoklinę przedsudecką pokrytą utworami czwartorzędowymi.

Krystalinik karkonosko-izerski. W budowie krystaliniku karkonoskiego przeważają skały metamorficzne. W jego północnej (izerskiej) części są to skały leukokratyczne – granitognejsy izerskie, w obrębie których przebiegają pasy łupkowe zbudowane z łupków łuszczykowo-chlorytowych. We wschodnim obrzeżeniu Karkonoszy skały metamorficzne są znacznie bardziej zróżnicowane. Oprócz granitognejsów występują amfibolity, marmury dolomityczne oraz łupki łuszczykowo-chlorytowe. Centralną część bloku zajmuje intruzja biotytowego granitu Karkonoszy.

W obrębie izerskiej części krystaliniku występują strefy zmineralizowane. Z pasami biotytowo-chlorytowo-granatowych łupków cynonośnych są związane przejawy okruszcowania minerałami As, Co, Sn, Sb, Bi, Pb, Zn, F. Niektóre ze stref zmineralizowanych były dawniej przedmiotem eksploatacji. W strefach leukokratyzacji i grejzenizacji, rozwiniętych w obrębie granitognejsów, występują kruszce As, Bi, Nb, Sn, Mo, Ni, F, B, a na kontaktach pasów łupkowych i granitognejsów powstały złoża uranu.

W obrębie wschodniej części krystaliniku Karkonoszy złoża są związane z pstrą serią metamorficzną, w której na metamorfizm regionalny nałożyły się procesy metamorfizmu kontaktowego. W złożach Kowar i Miedzianki na formację skarnów magnetytowych nałożyła się zróżnicowana mineralizacja polimetaliczna o bardzo bogatym zespole pierwiastków (Ag, As, Ba, Bi, Co, Cu, F, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Zn, U). W złożu Czarnów dominował arsenopiryt (z minerałami Sb i Zn), w Wieściszowicach – piryt (z minerałami Cu i Sb), a w złożu Podgórze występowała mineralizacja U.

Struktura kaczawska, obejmująca Góry Kaczawskie i Pogórze Kaczawskie, ma złożoną historię geologiczną przejawiającą się obecnością kilku pięter strukturalnych. Najstarsze z nich, asyntyjskie, reprezentują niewielkie odsłonięcia gnejsów Wądroża i fylitów szarogłazowych Radzimowic, zafałdowanych w obrębie struktur młodszego piętra. Największy zasięg ma piętro starowaryscyjskie, dobrze odsłonięte w sudeckiej części struktury, rozdzielonej rowem Świerzawy na gałąź południową i północną. Utwory tego piętra rozpoczynają się potężną serią wapieni i zieleńców kambru, nad którymi leżą kwarcyty i łupki serycytowe ordowiku oraz sylurskie łupki graptolitowe z lidydami występujące podrzędnie.

Intruzywne piętro młodowaryscyjskie obejmuje masyw granitoidowy Strzegom–Sobótka, odsłaniający się wyspowo w przedsudeckiej części obszaru, oraz górnokarboński pień porfiru Żeleźniaka, któremu towarzyszą żyły kersantytu. Młodsze, permskie porfiry i melafiry występują w rowie tektonicznym koło Bolkowa i Świerzawy.

W obrębie struktury kaczawskiej eksploatowano szereg złóż kruszcowych. Najważniejsze z nich to: złotonośne żyły kwarcowo-siarczkowe rejonu Radzimowice–Klecza–Pilchowice, polimetaliczne złożo Radzimowic (Starej Góry) związane z karbońskim pniem porfirowym (zawierające

minerały Ag, As, Ba, Co, Cu, F, Mo, Ni, Pb, Sn, W, Zn, hematyt, syderyt) oraz niewielkie polimetaliczne złoża związane z żyłami węglanowo-kwarcowo-barytowymi (Jeżów Sudecki, Grudno, Lipa, Męcinka, Chelmiec, Dębowa Góra, Stanisławów–Wilcza). Do tego systemu żył należy duże złożo barytu i fluorytu w Stanisławowie, eksploatowane od 1959 r., zawierające domieszkę kwarcu, hematytu, tlenków i wodorotlenków Mn oraz śladowe ilości siarczków Pb, Zn, Cu, Ag, Sb i Bi.

Metamorfik Gór Sowich zajmuje w strukturze Sudetów miejsce szczególne, jako jedyny w brzeźnych strefach element strukturalny równoważny z moldanubikiem środkowej części Masywu Czeskiego. Trójkątna kra jest rozcięta brzeźnym uskokiem sudeckim na część sudecką i przedsudecką. W tej ostatniej bloki skał krystalicznych odsłaniają się wyspowo spod młodszych utworów. Dominującymi skałami są paragnejsy oligoklazowe o zróżnicowanej strukturze i teksturze, miejscami przechodzące w migmatyty. W ich obrębie występują późnoproterozoiczne amfibolity i serpentynity. W rowach tektonicznych zachowane są utwory klastyczne karbonu dolnego. W gnejsach występują niewielkie złoża (dawniej eksploatowane), wśród których można wyróżnić kruszczośne żyły barytowe, niekiedy z fluorytem, kwarcytem i kalcytem, z niewielką ilością siarczków Cd, Cu, Fe, Pb, Sb i Zn oraz żyły kwarcowo-kalcytowe z mineralizacją polimetaliczną i uranem (Dzieńmowice – minerały Ag, As, Bi, Co, Cu, F, Fe, Pb, U, Zn).

Blok Gór Sowich jest z trzech stron obramowany intruzjami skał zasadowych (gabr, diabazów) i ultramafitów (peridotytów przeobrażonych w serpentynity), budującymi masywy Gogołów–Jordanów (na północy), Szklary i Brzeźnica (na wschodzie) i Nowa Ruda–Słupiec (na zachodzie). Z tymi masywami związane są niewielkie złoża eksploatowane w przeszłości – krzemianów niklu (w towarzystwie magnezytu i chryzoprazu) w Szklarach, chromitu w Tapadłach oraz przejawy mineralizacji, wykazującej niekiedy związek z pegmatytami (np. minerały B, Be, F, Nb, Sn w rejonie Jordanów–Wiry).

Krystalinik orlicko-śnieżnicki. Na Ziemi Kłodzkiej odsłaniają się dwie jednostki: metamorfik Gór Bystrzyckich i Orlickich (na zachodzie) oraz metamorfik Śnieżnika, Krowiarek, Gór Bialskich i Złotych (na wschodzie). Obszary zbudowane ze skał metamorficznych przechodzą ku zachodowi i wschodowi na teren Czech.

W budowie krystaliniku, zaliczanego do staroasyntyjskiego piętra strukturalnego, wyróżnia się dwie serie skalne: serię śnieżnicką, obejmującą gnejsy, granitognejsy i migmatyty z wtrąceniami granulitów i eklogitów, oraz serię strońską, zbudowaną w dolnej części z monotonnych paragnejsów, a w górnej wykształconą jako pstra seria łupków łyszczykowych, grafitowych, kwarcytowych, amfibolitów i marmurów. Wzajemny stosunek tych serii nie jest jasny. W obydwu obszarach, wschodnim i zachodnim, seria śnieżnicka występuje w strefach antyklinalnych, a seria strońska – w synklinalnych.

Przejawy mineralizacji związane są z synklinami wypełnionymi pstryimi utworami serii strońskiej. Ich ubóstwo w zachodniej części wypiętrzenia można wyjaśniać jej słabym rozwojem na tym obszarze. We wschodniej części obszaru eksploatowano kilka złóż w Polsce i w Czechach. Złoże Kletno, występujące w utworach serii strońskiej w wapieniach, amfibolitach i skarnach magnetytowych, zawierało obok dominującego fluorytu, minerały Ag, As, Bi, Co, Cu, Fe, Hg, Pb, Se, Sn, U i Zn. Podobne jest złoże Janowa Góra. Analogiczny zespół pierwiastków występuje w złóżach Zalesi, Bila Voda i Horni Hostice, położonych po stronie czeskiej. Niewielkie złoża z mineralizacją Pb, Cu, Fe i Zn występują też w utworach serii strońskiej. Są to Lutynia koło Łądk, Marcinków i Travna (Czechy). Oddzielny typ stanowi złoże w Złotym Stoku, które znajduje się w obrębie serii strońskiej o dużym udziale skał węglanowych i zawiera rudy arsenu z domieszkami złota oraz minerałów Co, Cu, Fe i Zn.

Masywy granitoidowe Sudetów i ich przedpola. Na obszarze Sudetów występują dwa duże i kilka mniejszych masywów granitowych.

Masyw Karkonoszy, tworzący centralną część krystaliniku Karkonoszy, jest złożoną intruzją, zbudowaną z kilku odmian granitu, któremu towarzyszą zróżnicowane skały żyłowe. W dobrze odsłoniętym masywie stwierdzono szereg drobnych przejawów mineralizacji Ag, As, Au, B, Be, Bi, Cu, F, Mo, Nb, Pb, Sb, Sn, Ta, Th, U i W.

Masyw Strzegomia, położony w obrębie struktury kaczawskiej, odsłania się na przedpolu Sudetów. W części zachodniej jest odsłonięty w licznych i wielkich kamieniołomach. Budują go zróżnicowane odmiany granitu, pegmatyty i żyły hydrotermalne. Rozproszone okruszcowanie na płaszczyznach spękań wykazuje mineralizację As, Au, B, Be, Bi, Cu, F, Fe, Mo, Pb, Sn, W, Y i Zn.

Granitoidy Strzelina tworzą szereg wystąpień tkwiących w osłonie metamorficznej. W ich obrębie występuje rozproszona mineralizacja kruszczowa (minerały B, Be, Bi, Cu, Fe, Mo, Nb, Pb i Zn).

Inne masywy granitoidowe – Niemczy, Kudowy, Kłodzko–Złoty Stok, Bielic, Jawornika oraz odsłaniający się tylko w skrawkach na obszarze Polski masyw Żulowej – zajmują niewielką powierzchnię i nie wykazują przejawów mineralizacji.

Synklinorium śródsudeckie jest główną jednostką pokrywy osadowej Sudetów. W kierunku południowym przechodzi w rów górnej Nysy wypełniony osadami wieku kredowego. Osady synklinorium reprezentują: karbon dolny, węglonośną serię karbonu górnego i permu dolnego oraz niekompletną serię permu górnego i kredy górnej. Wypiętrzanie zrębów struktury podczas sedymentacji spowodowało, że większość serii skalnych ma charakter osadów diastroficznych. Jedynie utwory permskie i kredowe osadziły się w morzach epikontynentalnych. Kontakty synklinorium z jednostkami obrzeżenia mają charakter tektoniczny. Intensywna tektonika nieciągła, przejawiająca

się w całym rozwoju niecki, została wykorzystana przez wulkanizm w westfalu i czerwonym spągowcu.

Utwory karbonu dolnego są wykształcone jako zlepieńce i szarogłazy, niekiedy z wkładkami tufogenicznymi. W jego obrębie (w Leszczyńcu) występują otoczaki z minerałami As, Cu, Fe, Sb i Zn, świadczące o rozmyciu starszych złóż. Mineralizacja w Jabłowie obejmuje żyły kwarcowo-fluorytowo-barytowe z minerałami Cu, Fe, Pb, Sb i Zn, a w Księżnie – węglanowo-kwarcowe z minerałami Sb.

Limniczne utwory karbonu górnego są wykształcone jako piaskowce, mułowce i ilowce z pokładami węgla. Mineralizacja kruszcowa występuje w formie rozproszonej oraz jako żyły i okruszcowane brekcje w pobliżu porfirów, które intrudowały na przełomie westfalu B/C. Wulkanizm ten miał charakter kwaśny (riolity, riolity alkaliczne, riodacyty). W żyłach występuje kwarc, węglany, baryt (złoża w Boguszowie i Jedlinie, a także liczne wystąpienia), fluoryt oraz minerały kruszcowe (Ag, As, Co, Cu, Hg, Pb, U i Zn). W wyższych partiach profilu permsko-karbońskiego (stefan–czerwony spągowiec) występują zlepieńce oraz margliste i bitumiczne łupki, rozwinięte zarówno w zachodnim (Uniemyśl, Okrzeszyn), jak i we wschodnim (Nowa Ruda, Ratno, Grzmiąca) skrzydle niecki. Koncentracje metali (Cu, U) są w nich powszechne, lecz niewielkie.

Synkonorium północnosudeckie i monoklina przedsudecka. Synklinorium północnosudeckie (wraz z rowem Świerzawy) jest obszarem rozwoju skał wieku permskiego, którego potencjał złożowy przewyższa wszystkie pozostałe jednostki pokrywy osadowej. Profil osadów rozpoczyna się od karbonu górnego, na którym spoczywają utwory czerwonego spągowca z rozwiniętym piętrzem eruptywnym (Świerzawa, Bolków). Szczególne znaczenie ma seria marglistych łupków miedzionośnych cechsztynu dolnego, odsłaniających się na skrzydłach niecek tektonicznych – leszczyńskiej (złotoryjskiej) i grodzickiej. Seria ta była eksploatowana na dużą skalę w kilku kopalniach rud miedzi między Bolesławcem a Złotoryją. Część centralną niecki wypełniają utwory triasowe i kredowe. Główny obszar wydobycia rud miedzi stanowi dziś Legnicko-Głogowski Okręg Miedziowy (LGOM), położony na monoklinie przedsudeckiej. Głęboko leżący pokład rudny (600–1200 m) jest eksploatowany w kilku kopalniach (Lubin, Polkowice, Rudna, Sieroszowice). Okruszcowanie związane jest głównie z bitumicznymi łupkami marglistymi cechsztynu dolnego, obejmując również przyległe piaskowce i skały węglanowe. Jest to bogaty zespół minerałów i pierwiastków: Ag, As, Au, Ba, Bi, Co, Cu, F, Fe, Ge, Hg, Mo, Ni, Pd, Pb, Pt, Re, Sb, Se, U i Zn.

Niewielkie jednostki strukturalne o charakterze synklinalnym (struktura Świebodzic, struktura bardzka, rów Wlenia, rów Czerwieńczyc) nie zaznaczają się w metalogenezie Sudetów.

Struktura wschodniosudecka. Struktura wschodniosudecka – silezikum – położona na wschód od linii ramzowskiej, jest odsłonięta na obszarze Polski tylko fragmentarycznie w kilkuk-

lometrowym pasie przygranicznym. Należy ona do strefy reńsko-hercyńskiej, cechującej się obecnością zmetamorfizowanych utworów dewonu. W niewielkiej odległości od granicy (na obszarze Czech) znajdują się dwa rejony górnicze – Zlaté Hory i Horní Benešov (z mineralizacją pirytową z domieszkami Ag, As, Au, Ba, Bi, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Sb i Zn). Potoki przepływające przez rejon Złatych Hor należą do zlewni dopływów Odry. Kulm wschodniosudecki na obszarze Polski odsłania się tylko wyspowo (Prudnik, Głubczyce, Toszek). W aluwiach czwartorzędowych okolic Głucholaz bywa znajdowane złoto rodzime.

GÓRNOŚLĄSKIE ZAGŁĘBIE WĘGLOWE

Górnośląskie Zagłębie Węglowe (GZW), położone na wschód od wychodni strefy śląsko-morawskiej, jest elementem najbardziej zewnętrznej części Masywu Czeskiego – strefy subhercyńskiej). Jej charakterystyczną cechą są molasowe utwory węglonośne karbonu górnego.

Granice GZW pokrywają się z wychodniami górnokarbońskich utworów węglonośnych. Zagłębie ma kształt trójkąta, którego południowy bok jest ukryty pod nasunięciami karpackimi, a naroża znajdują się w okolicach Pyskowic, Skawiny i Valašske Meziříčí. Całkowita powierzchnia zagłębia wynosi ok. 7500 km², a powierzchnia nie przykryta Karpatami – ok. 5750 km² (w tym 1700 km² na terenie Czech). Około 30% powierzchni zagłębia jest zagospodarowane górnictwem, natomiast pozostała część stanowią obszary rezerwowe i perspektywiczne. Największa koncentracja górnictwa węglowego, przemysłu metalurgicznego i urbanizacji jest związana z przebiegiem siodła głównego (między Dąbrową Górniczą a Gliwicami) oraz z Rybnickim Okręgiem Węglowym.

Utwory karbonu produktywnego leżą na utworach kulmu strefy morawsko-śląskiej (na zachodzie) i na dolnokarbońskim wapieniu węglowym (na wschodzie). W profilu karbonu produktywnego wyróżnia się następujące serie (od dołu): paraliczną, górnośląską piaskowcową, mułowcową i krakowską piaskowcową.

Seria paraliczna (namur A) z wkładkami morskimi i słodkowodnymi rozwinięta jest głównie w południowo-zachodniej części zagłębia. Zbudowana jest z utworów gruboklastycznych z wkładkami fitogenicznymi (węgiel stanowi około 3% miąższości profilu).

Górnośląska seria piaskowcowa (namur B i C) jest pierwszym megacyklem limnicznych utworów karbonu. Cechuje ją przewaga piaskowców i zlepieńców oraz znaczny udział materiału fitogenicznego (około 10% profilu) i wyjątkowo duża miąższość pokładów węgla.

Seria mułowcowa (westfal A) cechuje się przewagą utworów drobnoklastycznych i węglonośnością stanowiącą około 6% profilu przy cienkich pokładach węgla.

Krakowska seria piaskowcowa (westfal B, C, D) kończy limniczną sedymentację karbonu produktywnego. Dominują w niej utwory gruboklastyczne z niewielkim udziałem materiału fitogenicznego (około 3% profilu).

Sedymentację karbońską zamyka we wschodniej części zagłębia arkoza kwaczalska, zaliczana do stefanu.

Sedymentację karbonu górnego charakteryzowało przemieszczanie centrum basenu sedymentacyjnego z zachodu na wschód. W zachodniej części zagłębia dolne ogniwa litostratygraficzne są zaburzone dyslokacjami fałdowymi i nasunięciami o kierunkach i stylu naśladującym podobne struktury w obrębie kulmu. W północnej części zagłębia dominującym elementem tektonicznym jest siodło główne, wynoszące na powierzchnię najbardziej węglonośne warstwy siodłowe górnośląskiej serii piaskowcowej. Centralną część zagłębia zajmuje niecka główna o łagodnych upadach i silnie zaznaczonej tektonice uskokowej.

W nadkładzie sfałdowanych utworów karbonu produktywnego platformowo leżą utwory permu, triasu, jury i neogenu oraz płyty utworów czwartorzędowych.

Perm o wykształceniu zlepieńcowo-tufogenicznym, z intruzjami kwaśnych i zasadowych wulkanitów czerwonego spągowca, występuje tylko w południowo-wschodniej części zagłębia.

Utwory triasowe na obszarze zagłębia oraz jego północnego i wschodniego obrzeżenia występują w postaci płytów reprezentujących wszystkie ogniwa tego systemu (pstry piaskowiec, wapień muszlowy i kajper). Szczególne znaczenie metalogeniczne i złożowe ma kompleks wapienno-dolomitycznych utworów wapienia muszlowego, który na części obszaru jest wykształcony jako dolomit kruszconośny. Utwory wapienia muszlowego leżą na zróżnicowanym podłożu: w okolicach Tarnowskich Gór na utworach kulmu, w części centralnej na różnych ogniwach karbonu górnego, a na wschodzie na sfałdowanych utworach dewonu. Na obszarze między Tarnowskimi Górami a Olkuszem dolomityzacji towarzyszy okruszcowanie. Złoża występują w peryferyjnych strefach dolomitów, w miejscach ich przejść w wapień.

Utwory neogenu (mioceńskie) zajmują znaczną powierzchnię w południowej części zagłębia, gdzie osiągają wielkie miąższości. Szczególne miejsce wśród nich zajmują ily z tufitami, gipsem, solami i anhydrytem (z minerałami Na, Ca, Se, S, Sr i Cl).

Utwory dewonu z przejawami mineralizacji występują na wschodnim obrzeżeniu zagłębia pod pokrywą triasową (wapienia muszlowego i kajpru) i pod wapieniami jury górnej, nie wpływając na stosunki geochemiczne w powierzchniowych środowiskach obszaru.

WYŻYNA KRAKOWSKO-CZĘSTOCHOWSKA

Wyżyna ta stanowi północno-zachodnie obrzeżenie GZW. Jej podłoże jest zbudowane ze sfałdowanych i częściowo zmetamorfizowanych skał strefy krakowskiej, obejmujących interwał

wiekowy od prekambriu do najniższego namuru. Skały te odsłaniają się tylko w nielicznych miejscach (wapienie dewonu w Dębniku, Kluczach, Zawierciu i Dziewkach, wapienie turneju i wizenu koło Krzeszowic).

Powierzchniowe przejawy magmatyzmu permskiego znane są z okolicy Krzeszowic. Liczne intruzje hipabysalne, stwierdzone wierceniami w okolicach Mrzygłodu, Myszkowa i Pilicy, są ukryte pod utworami piętra platformowego, reprezentowanego na powierzchni przez trias górny. Jest to kajper wykształcony jako mułowce, nad którymi zalegają brekcje i wapienie retyku oraz osady piaszczysto-żwirowe z węglem brunatnym, zaś wyżej ility środkowojurajskie z syderytowymi rudami żelaza, które były wydobywane w pasie od Kłobucka do Zawiercia. Pozostałością nieczynnych już kopalń są liczne hałdy.

Charakterystyczne piętno krajobrazowe nadają płytowe i skaliste wapienie górnourajskie. Monoklinalnie ułożone serie platformowe zapadają ku wschodowi pod utwory kredowe niecki miechowskiej.

NIECKA MIECHOWSKA

Niecka miechowska o przebiegu NNW–SSE przechodzi ku północy, już na obszarze Niziu Polskiego, w nieckę łódzko-szczecińską. W pasie wyżyn wału metakarpackiego stanowi ona obniżenie między Wyżyną Krakowsko-Częstochowską a wypiętrzoną zrzebą paleozoicznym Gór Świętokrzyskich. Niecka jest wypełniona utworami kredy, w spągu piaszczystymi, wyżej marglistymi i wapiennymi. W najwyższej kredzie osadziły się margle i opoki z wkładkami piaszczysto-zlepieńcowatymi i sporadycznymi fosforami.

GÓRY ŚWIĘTOKRZYSKIE

Paleozoiczny zrzeb Gór Świętokrzyskich jest masywem środkowoeuropejskich waryscydów, wysuniętym najdalej ku wschodowi. Góry Świętokrzyskie są jednocześnie najwyższą kulminacją wału metakarpackiego. W ich obrębie zaznaczają się dwie strefy o różnym profilu utworów paleozoicznych: strefa kielecka (południowa) i strefa łysogórska (północna).

W strefie kieleckiej odsłania się niepełny profil utworów od kambru dolnego do karbonu górnego. Dominują w nim utwory kambru i dewonu. Skały ordowiku, syluru i karbonu są słabo odsłonięte. Klastyczne osady kambryjskie są wykształcone jako iłowce, mułowce i piaskowce z wkładkami zlepieńców. Nad nimi występują łupki i szarogłazy ordowiku i syluru. Devon dolny jest wykształcony jako osady klastyczne z udziałem materiału tufogenicznego, lokalnie jako ility z pirytem i syderytem w stropie. Nad nimi zalega seria węglanowa dewonu środkowego i górnego, silnie zaznaczająca się w rzeźbie Gór Świętokrzyskich. Profil paleozoiku zamykają skały węglanowe i łupki karbonu dolnego. Ewolucja tektoniczna strefy kieleckiej przebiegała w wielu etapach. Obecnie jej południowa część jest wypiętrzona jako szerokopromienna antyklina, w której jądrze

odślaniają się utwory kambru. W części północnej (synklinorialnej) przeważają utwory dewonu i karbonu.

Dyslokacja świętokrzyska o kierunku WNW–ESE, przebiegająca po południowej stronie Łysogór, oddziela serię kielecką od łysogórskiej, w której wykształcony jest pełny profil skał paleozoiku.

Zbiornik sedymentacyjny strefy łysogórskiej cechował ciągły rozwój, bez większych przerw sedymentacyjnych. Profil osadów rozpoczyna się drobnoklastycznymi utworami kambru środkowego. Nad nimi leżą piaskowce kwarcytowe, odsłonięte na gołoborzach najwyższej kulminacji Gór Świętokrzyskich. Podobna sedymentacja miała miejsce w ordowiku. Po krótkotrwałym wynurzeniu tworzyły się osady ilasto-margliste, które w sylurze reprezentują iłowce, łupki graptolitowe i skały węglanowe. W dewonie powstały utwory podobne jak w części kieleckiej. W odsłoniętej części strefy łysogórskiej, obejmującej najwyższą część gór, wyróżniono kilka fałdów. Najlepiej odsłonięta jest antyklina łysogórska, zbudowana ze skał kambru, ordowiku i syluru. Pozostałe fałdy, położone dalej ku północy, są w części przykryte utworami mezozoicznej pokrywy platformowej. Fałdy strefy łysogórskiej są przecięte uskokami o bardzo dużej amplitudzie. Niektóre z nich przedłużają się na obszar mezozoicznego obrzeżenia, co świadczy o ich odmłodzeniu.

Na sfałdowanych utworach paleozoiku obydwu stref leży kompleks permsko-mezozoiczny, rozpoczynający się zlepieńcowatymi utworami cechsztynu z charakterystycznym zlepieńcem zyg-muntowskim, utworzonym z otoczków wapieni dewonu i karbonu. Niektóre wkładki zawierają siarczki miedzi i ołowiu. Wyżej leżą klastyczne osady pstrego piaskowca i retu, wapienie i margle wapienia muszlowego i iłowce kajpru. Lias i dogger są wykształcone głównie jako osady klastyczne z wkładkami żelazistymi i węglistymi, a malm jako wapienie gąbkowe, margle, wapienie płytowe i oolitowe.

Utwory platformowego obrzeżenia zajmują niewielkie obszary po południowej stronie masywu paleozoicznego. Po stronie północnej odślaniają się w paśmie niewysokich Wzgórz Opoczyńskich, sięgając ku NW na odległość 60 km od pasma Łysogór.

W utworach retu i wapienia muszlowego występują przejawy mineralizacji barytovej, która jest rozwinięta głównie w pobliżu kontaktu z wynurzającymi się w antyklinach wapieniami dewonu. Mineralizacja barytowa o charakterze żyłowym i impregnacyjnym, często z galeną, występuje też w piaskowcach kambru oraz w wapieniach i dolomitach dewonu. Złoża są niewielkie. Jedyne większe, lecz ubogie złożo w Strawczynku nie jest eksploatowane. W utworach cechsztynu i triasu stwierdzono rozproszoną mineralizację siarczkową (minerały Cu, Fe i Zn). W złożu Miedzianka występują pionowe żyły kruszcowe (z minerałami Ag, As, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ba) przecinające wapienie dewonu. W Miedzianej Górze okruszcowanie związane jest z iłami rudonośnymi wystę-

pującymi na kontakcie tektonicznym dewonu i syluru. Stwierdzono tam obecność minerałów Cu, Fe, Pb, Sb i Zn. W strefie poprzecznej dyslokacji przecinającej antyklinę Łysogórską występowało złoża pirytu, syderytu i hematytu w Rudkach koło Nowej Słupi. Soczewka rudna znajduje się na kontakcie sylurskich szarogłazów z dolomitami środkowodewońskimi.

WYŻYNA LUBELSKA

Na obszarze Wyżyny Lubelskiej utwory starszego podłoża są ukryte pod pokrywą platformową. Najstarsze utwory odsłaniające się na powierzchni reprezentują jurę górną w jądrze antykliny Annapola oraz spoczywające na niej piaski albu z fosforytami, wapienie margliste i gezy cenomanu. Największe rozprzestrzenienie mają utwory mastrychtu, wykształcone jako margle, wapienie margliste, gezy, opoki i kreda pisząca. Utwory kredy górnej są przykryte lessami. Na obszarze Wyżyny Lubelskiej nie występują przejawy okruszczenia.

ZAPADLIŚKO PRZEDKARPACKIE

Między wyżynami wału metakarpackiego a nasunięciami Karpat zewnętrznych znajduje się zapadlisko o charakterze nizinym, wypełnione utworami neogenu. Sieć rzeczna na jego obszarze jest kontynuacją sieci rzecznej Karpat. Szerokość zapadliska jest niewielka. W części zachodniej waha się w granicach od kilku do kilkunastu kilometrów. Na wschód od Krakowa rozszerza się do około 70 km. Część zapadliska, wysunięta najdalej na wschód, tworzy trójkąt ograniczony dolinami Wisły i Sanu.

Wiek skał budujących podłożę zapadliska jest różny (prekambr, ediakar, utwory karbonu produktywnego oraz skały permskie i mezozoiczne). Zapadlisko jest wypełnione niesfałdowanymi utworami miocenu. W jego północnej części przeważają utwory węglanowe, a w południowej płytkowodne utwory ilaste. W północnej części zapadliska występują też miocenijskie gipsy i związane z nimi genetycznie złoża siarki rodzimej (Piaseczno, Machów, Jeziórko, Osiek–Baranów, Tarnobrzeg, Solec, Grzybów, Rudniki i Basznia). Złoża gipsów występują też w dolinie Nidy oraz u podnóża Karpat w okolicach Dynowa. Miocenijskie złoża soli kamiennej są położone w południowym pasie zapadliska między Wieliczką a Tarnowem (Barycz, Wieliczka, Łęzkowice, Moszczenica, Bochnia, Wojnicz). W złożach tych seria solna, leżąca pierwotnie poziomo, została silnie sfałdowana przed czołem nasunięć karpackich. Sedymentację miocenijską zamykają utwory sarmatu, które osadzały się na znacznie szerszym obszarze, obejmującym również południowe rejony Wyżyny Lubelskiej.

Znaczną część zapadliska zajmują płaskowyże zbudowane z utworów czwartorzędowych, głównie glin lodowcowych oraz stożków napływowych rzek karpackich. Utwory miocenu odsłaniają się na brzegach zapadliska (np. w dolinie Nidy). Na pozostałym obszarze znane są głównie z wierceń.

Na stosunki geochemiczne w zapadlisku wpływa eksploatacja złóż siarki, w których występują minerały siarki i strontu. Wydobycie prowadzone wcześniej metodą odkrywkową zastąpił system eksploatacji otworowej – podziemnego wytopienia. Również metodami mokrymi eksploatowana jest sól kamienna (ługowanie z powierzchni i komorowe). Ze złóż soli do środowiska przechodzą minerały takich pierwiastków jak sód, chlor, brom i jod.

W północnej części zapadliska występują wody siarczanowe, a na pozostałym obszarze wody chlorkowe, niekiedy o dużej zawartości jodu.

KARPATY

Południowy obszar kraju zajmuje najbardziej ku północy wysunięta część łańcucha Karpat. Obejmuje ona niewielki fragment Karpat wewnętrznych oraz część Karpat zewnętrznych (fliszowych). Obydwa obszary różnią się wiekiem skał i wiekiem fałdowań. Granicę między nimi stanowi pieniński pas skałkowy, pod którym przebiega głębny rozłam rozdzielający dwa bloki skorupy.

Karpaty wewnętrzne są zbudowane ze skał krystalicznych i osadów mezozoicznych sfałdowanych w kredzie górnej. Należy do nich masyw Tatr zbudowany ze skał krystalicznych i mezozoicznych skał osadowych. Jest to jedyny obszar kraju o rzeźbie wysokogórskiej, uwarunkowanej neotektoniką (współczesne ruchy wypiętrzające), złożoną budową geologiczną i zlodowaceniem plejstoceniowym. W skład krystaliniku wchodzi skały metamorficzne (gnejsy, amfibolity) oraz granity. Serię osadową Tatr cechuje wielka zmienność. Zbiornik sedymentacyjny Karpat wewnętrznych miał szerokość kilkuset kilometrów i rozciągał się daleko na południe. Serie powstałe na południu (reglowe) zostały tektonicznie nasunięte na autochtoniczną serię wierchową. Najstarszymi osadami pokrywy autochtonicznej są permskie zlepieńce, przykryte klastycznymi utworami triasu dolnego. Po środkowym triasie (z sedymentacją węglanową) nastąpił okres ruchów tektonicznych, które spowodowały podział zbiornika sedymentacyjnego na kilka stref o różnej mobilności. Fałdowanie w kredzie górnej spowodowało powstanie płaszczowin i łusek. Po wypiętrzeniu i erozji orogenu osadziła się paleogeńska seria fliszu podhalańskiego, rozpoczynająca się od numulitowego eocenu. Po oligocenie zaczęło się wypiętrzanie masywu trwające do dziś.

W obrębie trzonu krystalicznego występują skupienia kruszców Ag, Au, Cu, Mo, Pb, Sb, barytu, pirytu i syderytu, a w skałach osadowych – rud żelaza i sporadycznie miedzi (zwłaszcza w iłach marglistych triasu dolnego i środkowego). We fliszu podhalańskim częste są wkładki i konkretne ankerytu. Niewielkie złoża kruszczowe były eksploatowane w ubiegłych wiekach.

Pieniński pas skałkowy, długości kilkuset kilometrów, ma bardzo małą szerokość, nieprzekraczającą kilku kilometrów. Jego skomplikowana budowa jest wynikiem intensywności ruchów alpejskich, zarówno podczas ewolucji zbiornika sedymentacyjnego, jak i w fazie fałdowań.

W obrębie kilku serii o różnym profilu litostratygraficznym przeważają skały węglanowe, pstrę łupki i radiolaryty.

Z przebiegiem pasa skałkowego wiąże się występowanie skał wulkanicznych – andezytów, które intrudowały w badenie w najwyższe serie skałkowe i w utwory przyległego fliszu.

Z wulkanitami Jarmuty koło Szczawnicy związane były żyły kruszcowe, zawierające minerały As, Ag, Au, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb i Zn, eksploatowane w ubiegłych wiekach.

Karpaty zewnętrzne, zbudowane niemal wyłącznie ze skał fliszowych powstałych w głębokim zbiorniku pod wpływem prądów zawieszinowych, rozciągają się na północ od pienińskiego pasa skałkowego. W osadach fliszowych przeważają skały klastyczne: iłowce, mułowce, piaskowce i zlepieńce. Na powierzchni duży udział mają dominujące w krajobrazie skały średnio- i gruboziarniste, a w profilu geologicznym przeważają skały drobnoziarniste.

Pierwotne położenie i konfiguracja basenu sedymentacyjnego nie są znane. Jego szerokość wynosiła prawdopodobnie około 300 km. W obrębie basenu istniały głębokomorskie strefy sedymentacji głównych serii litostratygraficznych, wynurzone grzbiety i strefy płytkowodne z sedymentacją węglanową. Obecnie skały fliszowe są sfałdowane i złuskowane. Są one nasunięte na osady miocenu zapadliska przedkarpackiego. W budowie tektonicznej Karpat zewnętrznych wyróżnia się cztery główne płaszczowiny. Podział litostratygraficzny każdej z płaszczowin wykazuje pewną odrębność, choć niektóre jednostki litostratygraficzne mogą być wspólne dla kilku z nich. Dotyczy to zwłaszcza trzech dolnych płaszczowin: skolskiej, podśląskiej i śląskiej. Najwyższa płaszczowina (magurska) wykazuje największą odrębność. Zróżnicowanie litostratygraficzne znajduje odbicie w złożonym nazewnictwie skał z licznymi nazwami lokalnymi.

Najniższa płaszczowina (skolska) występuje głównie na wschód od Dunajca, obejmując obszar między brzegiem Karpat a czołem płaszczowiny podśląskiej i śląskiej. W jej obrębie odsłonięte są na największym obszarze piaskowce warstw inoceramowych (kreda górna) i piaskowce warstw krośnieńskich (oligocen), zawierające wkładki materiału tufogenicznego.

Leżąca wyżej płaszczowina podśląska występuje na całym obszarze polskich Karpat. Najlepiej jest ona odsłonięta w części zachodniej, gdzie tworzy wąską, silnie sfałdowaną strefę przed płaszczowiną śląską. Jej odsłonięcia występują na obszarze Pogórza Cieszyńskiego, koło Wadowic, w okolicach Żywca i w niewielkich płatach na brzegu Karpat (do linii Raby). Na wschodzie tworzy ona wąską strefę rozdzielającą utwory płaszczowiny skolskiej i śląskiej. Szczególnie dobrze jest odsłonięta w fałdach Węglówki koło Krosna. Budują ją głównie utwory łupkowo-margliste.

Płaszczowina śląska cechuje się znacznym rozprzestrzenieniem, zróżnicowaną budową, dużymi miąższościami osadów i najpełniejszym profilem litostratygraficznym rozpoczynającym się od utworów najwyższej jury. Wyżej leżące górne łupki cieszyńskie i łupki wierzowskie są rozprze-

strzenione na całym obszarze Karpat wewnętrznych. W zachodniej części płaszczowiny na rzeźbę obszaru wpływają duże masy piaskowców Igockich, godulskich i istebniańskich, przechodzących ku wschodowi w piaskowce ciężkowickie. Nad nimi rozwinięte są (głównie w części wschodniej) łupki menilitowe i piaskowcowo-łupkowe warstwy krośnieńskie, wypełniające obniżenie Dołów Jasielsko-Sanockich.

Największy obszar Karpat fliszowych zajmuje najwyższa płaszczowina – magurska, odsłaniająca się na obszarze między Istebną a Duklą i sięgająca na północ od pienińskiego pasa skałkowego do Myślenic. W niewielkich oknach tektonicznych na jej obszarze odsłaniają się skały niższych płaszczowin i łusek. Płaszczowina magurska zawiera skały kredy górnej i paleogenu. Szczególnie charakterystyczne są piaskowce magurskie (eocen górny–oligocen dolny), budujące najwyższe kulminacje Karpat fliszowych (Pilsko, Babia Góra, Turbacz, Radziejowa). Jest to seria gruboławicowych piaskowców (ok. 1400 m miąższości) o zróżnicowanym uziarnieniu i składzie mineralnym (glaukonitowe, łuszczkowe, arkozowe).

W obrębie Karpat zewnętrznych przejawy okruszcowania są bardzo rzadkie. W okolicach Baligrodu na szczelinach piaskowców występuje rozproszona mineralizacja kruszczowa (minerały As, Cu, Fe, Pb, Sb i Zn), a w obrębie wapieni cieszyńskich w Lesznej Górnej – żyłki fluorytu. W kilku miejscach (okolice Leska, Żywca, Strzyżowa, Tymbarku, Limanowej), zwykle w obrębie pstrych łupków i margli, stwierdzano wystąpienia pierwotnych kruszców miedzi, malachitu i azurytu. W podobnych utworach występują kongregacje fosforanowe, syderytowe, oligonitowe, rodochrozytowe, a w jednym przypadku (w oknie tektonicznym Mszany) także barytowe. W łupkach radiolariowych jednostki śląskiej, w Międzybrodziu koło Sanoka, występuje barytocelestyn (o biogenicznym pochodzeniu baru i strontu). W łupkach menilitowych okolic Leska stwierdzono w spągu koncentracje uranu dochodzące do kilkudziesięciu, a w pojedynczych próbkach do 600 g/t. Zawartość uranu jest proporcjonalna do zawartości bituminów.

W Karpatach zewnętrznych występują wody chlorkowo-wodorowęglanowe oraz wodorowęglanowe zgazowane dwutlenkiem węgla. Głównym rejonem występowania szczaw jest rejon popradzki (Krynica, Muszyna, Piwniczna, Szczawnica). Genezę ich wiąże się z wulkanitami neogenu. Wody o charakterze mieszanym są wynikiem działania kilku czynników: obecności wód reliktowych zbiornika sedymentacyjnego, wód paleoinfiltracyjnych i infiltracji współczesnej.

Powyższą część rozdziału opracowano korzystając z pozycji literatury: Sokołowski, 1968, 1973; Paulo 1970a, b, 1972, 1973, 1979; Gucwa, Pelczar, 1986; Lis, Sylwestrzak, 1986; Osika, 1987; Malinowski, 1991.

NIŻ POLSKI

Powierzchnia Polski w swej przeważającej części zbudowana jest z utworów czwartorzędowych (tabl. 1). Rozległe wychodnie skał starszych, głównie na południu kraju, są na ogół przykryte zwietrzeliną.

Na osady czwartorzędowe składają się głównie utwory glacialne różnych facji oraz utwory peryglacialne i rzeczne.

Kilka nasunięć lądolodu skandynawskiego w plejstocenie pozostawiło na obecnej powierzchni miąższe pokłady gliny lodowcowej. Starsze z nich są w znacznej części zwietrzałe, spiaszczone, z głębokimi (miejscami) poziomami glebowymi, głównie typu bielic. Widoczne są również ślady środowiska peryglacialnego, które doprowadziło do powstania, między innymi, poziomów bruku kamienistego, jako efektu deflacji. Są to obszary wysoczyznowe, w których nastąpił daleko zaawansowany proces przemieszczania w głąb związków żelaza i manganu oraz względne wzbogacenie przypowierzchniowej części pokryw w krzemionkę. Ze stoków, pospolitych w tych obszarach, została wyniesiona do dolin znaczna część pokryw zwietrzelinowych, co spowodowało odsłonięcie mniej zwietrzałego podłoża.

W obszarze zajętym w młodszym plejstocenie przez ostatni lądolód skandynawski osady glacialne są zwietrzałe w znacznie mniejszym stopniu. Wietrzenie nie sięga głęboko, a denudacja ma ograniczony zasięg. Dlatego też pierwotne cechy tych osadów są łatwiej rozpoznawalne. Dotyczy to zwłaszcza cech geochemicznych i składu petrograficznego narzutniaków. Cechy te świadczą o pochodzeniu osadów glacialnych z obszaru skandynawskiego z wychodniami świeżych skał krystalicznych, z wyraźną domieszką skał z niecki bałtyckiej i w niewielkim stopniu z domieszką skał lokalnych (wieku jurajskiego i kredowego).

Pokrywy fluwioglacialne tworzą miejscami rozległe pola sandrowe. Są to głównie piaski ze wzrastającą ku północy domieszką żwirów. Nawet w niektórych starych sandrach zwietrzenie jest mniej widoczne niż w utworach glacialnych. Pokrywy te są łatwo przepuszczalne i z tego względu procesy ługowania przez wody opadowe odgrywają w nich dużą rolę. W osadach fluwioglacialnych z ostatniego zlodowacenia znajdują się stosunkowo często złoża kruszywa naturalnego, eksploatowanego w wielu miejscach na północy Nizy Polskiego.

Do mniej pospolitych na powierzchni należą drobnoziarniste osady zastoiskowe. Występują one na ogół w obniżeniach terenu, znacząc miejsca dawnych jezior przylodowcowych. Przeważające w nich mułki i łyły nie sprzyjają penetracji wód opadowych, a w konsekwencji przemieszczaniu się w dół określonych związków chemicznych. Podobne cechy wykazują osady zbiorników zamkniętych, niezwiązane z zastoiskami. Występują one przede wszystkim w centralnych częściach dawnych wielkich lobów lodowcowych.

Spośród rzecznych osadów młodoplejstoczeńskich najbardziej rozpowszechnione są piaski i żwiry tarasów pradolinnych. Ich skład petrograficzny i charakterystyka litologiczna nie różnią się wiele od pokryw sandrowych. Mają one jednak wyraźniejszą domieszkę zwietrzałych na ogół żwirów i piasków, przyniesionych przez rzeki płynące do pradolin z południa. Są również dobrze przepuszczalne.

W obszarze peryglacjalnym Polski, a więc na południe od maksymalnego zasięgu ostatniego lądolodu plejstoczeńskiego, występuje duża mozaika utworów powierzchniowych. Istotną rolę odgrywają w nich lessy. Utwór dobrze wysortowany, o rozpoznanych cechach litologicznych i geologiczno-inżynierskich (porowatość, osiadanie), poprzedzielany jest glebami kopalnymi w różnym stopniu rozwoju.

Oprócz lessów pospolite są również peryglacjalne pokrywy stokowe. W wielu miejscach charakteryzują się one inwersją w profilu stratygraficznym w stosunku do budowy podłoża. Pokrywy takie są mało mięjsze, różnoziarniste i przeważnie zwietrzałe, zbudowane z materiału już wcześniej zwietrzałego.

Do utworów jednorodnych w swym składzie mineralnym, wielkości ziarna, jego obróbce i wysortowaniu należą piaski wydmowe. Te późnoglacjalne, ale przeważnie holoczeńskie utwory zajmują w wielu miejscach rozległe obszary w dolinach rzecznych na wysoczyznach, a ponadto w strefie brzegowej Bałtyku, gdzie niekiedy są jeszcze ruchome. Są bardzo dobrze przepuszczalne i bezwęglanowe. W wielu miejscach w ich dolnej części występują późnoglacjalne, a na brzegu morskim również holoczeńskie gleby kopalne, przeważnie szkieletowe i bielcowe.

Utwory holoczeńskie dominują w dnach dolin rzecznych, zwłaszcza większych rzek, gdzie tworzą do kilku poziomów morfogenetycznych. W każdym z nich, zbudowanym z piasków (zwykle drobnoziarnistych), występują przewarstwienia mad, torfów i podobnych facji. Przewarstwienia te są świadectwem zmiennego położenia koryt rzecznych. W najmłodszych osadach tych facji, zwłaszcza na południu Polski, pojawia się wyraźna domieszka zanieczyszczeń przemysłowych, przez co bywają one nazywane madą przemysłową.

Osobne miejsce zajmują na ogół bezwęglanowe utwory deltowe na Żuławach. Osiągają one miąższość zazwyczaj nieco ponad 10 m. Powstały w ostatnich 7–6 ka BP i są zbudowane z pokrywy piaszczysto-mułkowo-ilastej z domieszką materii organicznej oraz z domieszką zanieczyszczeń przemysłowych w swej najmłodszej części.

ZŁOŻA KOPALIN

W rozdziale tym omówiono złoża kopalin, które mogą mieć istotny wpływ na zróżnicowanie rozmieszczenia pierwiastków w wodach powierzchniowych, w osadach rzecznych, strumieniowych i jeziornych oraz w glebach. Takie ujęcie powoduje specyficzne i wybiórcze potraktowanie

informacji, odmienne od podręcznikowych ujęć geologii złóż kopalin. Wybiórczość ta polega, z jednej strony, na ograniczeniu informacji do określonych grup kopalin, będących źródłem surowców metalicznych, energetycznych i chemicznych, a tylko niektórych z grupy surowców skalnych. Ta ostatnia grupa ma zwykle znikomą wpływ na geochemiczne zmiany środowiska przyrodniczego, choć ich eksploatacja może ujemnie wpływać na jego stan. Z drugiej strony informacja dotyczy głównie złóż eksploatowanych, bowiem w procesie wydobywania i przeróbki surowców następuje uruchomienie i przemieszczanie wielu pierwiastków, pierwotnie stabilnych. Złoża rud powodują powstawanie naturalnych aureoli geochemicznych, na które nakładają się anomalie antropogeniczne. Wynika stąd konieczność omówienia niektórych złóż jeszcze niezagospodarowanych. W wielu przypadkach w celu prawidłowego określenia źródeł anomalnych zawartości pierwiastków konieczne jest przypomnienie o historycznych złożach i miejscach dawnej eksploatacji, gdyż współczesne badania geochemiczne rejestrują zanieczyszczenia środowiska spowodowane nawet przed wiekami.

KOPALINY METALICZNE

Rudy cynku i ołowiu. Złoża rud cynku i ołowiu występują przede wszystkim w regionie śląsko-krakowskim, czyli w północnym i wschodnim obrzeżeniu GZW. Ponadto niewielkie, lecz liczne złoża i przejawy mineralizacji znane są w Górach Świętokrzyskich, a także w Sudetach. Okruszcowanie cynkiem i ołowiem towarzyszy też rudom miedzi na monoklinie przedsudeckiej.

W obszarze śląsko-krakowskim złoża grupują się w kilku rejonach: tarnogórskim, bytomskim, chrzanowskim, olkuskim i zawierciańskim. Rejon tarnogórski ma obecnie znaczenie historyczne, podobnie jak rejon bytomski, gdzie jeszcze po drugiej wojnie światowej eksploatowane były złoża: Orzeł Biały, Nowy Orzeł Biały-Marchlewski, Waryński, Nowy Dwór i Dąbrówka.

W rejonie chrzanowskim eksploatowano złoża Jaworzno i Matylda, a obecnie zakończono wydobywanie ze złoża Trzebionka (kopalnia w likwidacji).

Wydobywanie prowadzi się ze złóż Klucze I, Olkusz i Pomorzany w rejonie olkuskim.

Złoża rejonu zawierciańskiego nie są dotychczas eksploatowane.

Bilansowe zasoby rud cynku i ołowiu, wg stanu na 31.12.2011 r., wynoszą 79,01 mln t rudy zawierającej 3,52 mln t cynku i 1,48 mln t ołowiu (Szuflicki i in., 2012).

Omawiane złoża należą do typu stratyfikowanego. Ciała rudne tworzą warstwowe pseudopokłady, soczewy, gniazda i brekcjowe wypełnienia form krasowych, głównie w triasowych doloomitach kruszonośnych, rzadziej w innych poziomach. Rudy pierwotne (siarczkowe) zawierają galenę z domieszką srebra, sfaleryt z zawartością kadmu, galu, germanu i talu oraz znaczne ilości siarczków żelaza – markasytu i pirytu. W płytko leżących partiach złóż występują rudy utlenione, tzw. galmany, zawierające takie minerały jak: smitsonit, cerusyt, getyt, hemimorfit i hydrocynkit (Żabiński, 1978).

Złóża rud cynku i ołowiu powodują powstawanie naturalnych aureoli rozproszenia metali w środowisku, głównie ze względu na płytkie występowanie ciał rudnych (Serafin-Radlicz, 1972). Znaczne obszary wychodni dolomitów kruszconośnych są w naturalny sposób skażone cynkiem, ołowiem i innymi metalami. Duże rozproszenie metali w środowiskach powierzchniowych (w wodach, osadach i glebach) spowodowane jest również przez wielowiekowe wydobycie i przeróbkę rud (Klimek, Macklin, 1991). Szczególnie istotne anomalie cynku, ołowiu i kadmu występują w obszarach historycznej (do XVIII w.) eksploatacji galeny, co można tłumaczyć odrzucaniem bardzo bogatych tlenkowych rud ołowiu i cynku oraz siarczkowych rud cynku jako odpadu (Przeniosło, 1995). Według przekazów historycznych, pisanych od początku XII w., przedmiotem wydobycia była najpierw galena, potem galena i utlenione rudy cynku i ołowiu, następnie rudy utlenione i blenda cynkowa (ZnS), a ostatnio (w końcu XX w.) rudy siarczkowe cynku i ołowiu (Grzechnik, 1978). Ta zmienność zainteresowań różnymi typami rud miała głównie znaczenie dla szczegółowej lokalizacji kopalń, zakładów przerobczych i w konsekwencji dla środowiska naturalnego (Lis, Pa-sieczna, 1995a).

Przeróbka rud w przeszłości i obecnie odbywa się w pobliżu zakładów wydobywczych, a przetwórstwo hutnicze – w szerszych obszarach występowania złóż oraz w przemysłowych rejonach Górnego Śląska.

Hutnictwo krajowe korzysta też z koncentratów importowanych, zwykle obfitujących w domieszki szkodliwe.

Procesy przeróbki rud oraz metalurgii cynku i ołowiu należą do najbardziej kłopotliwych dla środowiska naturalnego. Z rud siarczkowych uzyskuje się koncentraty: sfalerytowy, galenowy lub galenowo-sfalerytowy na drodze flotacji (Bolewski i in., red. 1994). Obecnie przeróbkę rud prowadzą Zakłady Górniczo-Hutnicze (ZGH) Bolesław. Odpadami są dolomity i wapienie. Ich ewentualna utylizacja jest utrudniona, gdyż zawierają znaczne ilości cynku i ołowiu, a także innych szkodliwych pierwiastków (Szuwarzyński, Kryza, 1993).

Uzyskanie koncentratów z rud tlenkowych następowało po wstępnej przeróbce mechanicznej (kruszenie i mielenie) i przeróbce termicznej w piecach przewalowych. Pył surowego tlenku cynku podlegał następnie procesowi spiekania. Przeróbka galmanów była prowadzona do 1990 r. przez zakłady w Miasteczku Śląskim współpracujące ze spiekalnią Orzeł Biały-Waryński i wytwórnią tlenku cynku Bolesław. Ta ostatnia przerabia nadal rudy tlenkowe wydobywane wraz z rudami siarczkowymi oraz szlamy i odpady galmanowe, surowce ze zwałów górniczych, popioły, żużle i zgary cynkowe. Przeróbka rud tlenkowych powoduje zapylenie koncentratami metali ciężkich obszarów wokół zakładów przerobczych i przedostawanie się tych zanieczyszczeń do gleb i wód podziemnych.

Produkcja hutnicza cynku z koncentratów prowadzona jest metodą pirometalurgii w Hucie Cynku w Miasteczku Śląskim oraz metodą elektrolizy w ZGH Bolesław.

Przemysł ołowiowy w ostatnich latach rozwija się bardzo dynamicznie. Według Izby Gospodarczej Metali Nieżelaznych, produkcja ołowiu rafinowanego w latach 2000–2006 wzrosła o 48% (Orzeł Biały, 2012). Pierwszą i największą firmą zajmującą się recyklingiem zużytych akumulatorów ołowiowych w Polsce jest spółka Orzeł Biały SA w Piekarach Śląskich. Zakłady spółki wytwarzają kilka rodzajów produktów: ołów surowy, ołów miękki i stopy niskoprzetworzone, stopy antymonowe oraz stopy wapniowe.

W produkcji hutniczej, poza podstawowymi metalami, czyli cynkiem i ołowiem, uzyskuje się kadm, gąbkę kadmową, srebro i kwas siarkowy. Nie odzyskuje się takich pierwiastków obecnych w rudach, jak: gal, german, tal i tellur, które wraz z cynkiem i ołowiem mogą przedostawać się do środowiska naturalnego w różnych etapach przeróbki rud i procesów hutniczych. Przed drugą wojną światową pozyskiwano pewną część talu, wyłączając go w ten sposób ze szkodliwego obiegu.

W Górach Świętokrzyskich złoża i liczne przejawy mineralizacji ołowiem występują w utworach wieku dewońskiego (Rubinowski, 1970). Ich eksploatację prowadzono od XIV lub XV w. w Białogonie, Jaworzni, Karczówce, Ołowiance i Szczukowskich Górkach. Okruszcowanie siarczkami ołowiu występuje w żyłach i szczelinach, a także w gniazdach krasowych. Koncentracje rudne ołowiu w Górach Świętokrzyskich mają jedynie znaczenie historyczne.

W Sudetach i na Dolnym Śląsku okruszcowanie cynkiem i ołowiem współwystępuje w różnych formacjach rudnych wraz z okruszcowaniem miedziowym, arsenowym oraz w złożach barytu. Przykładowe miejsca występowania małych złóż tego typu to: Czarnów, Miedzianka, Stara Góra, Lipa, Wleń, Chełmiec, Stanisławów, Boguszów, Dziećmorowice. Rozproszenie cynku i ołowiu w powierzchniowych utworach Sudetów (glebach, osadach rzecznych i strumieniowych oraz w wodach) mogło nastąpić nie tylko w wyniku wydobycia rud w starych kopalniach, lecz także przez erozję wychodni skał wzbogaconych w metale.

Ołów i cynk w znacznych ilościach współwystępują w cechsztyńskich rudach miedzi. Część ołowiu jest odzyskiwana w procesach przeróbki rud miedzi. Ze względu na dużą głębokość pokładów rudy przedostanie się metali do środowiska może następować jedynie w procesach górniczych i przeróbczych.

Rudy miedzi. Przejawy mineralizacji miedziowej znane są z południowo-zachodniej Polski (Sudety i monoklina przedsudecka). W Górach Świętokrzyskich w przeszłości eksploatowano niewielkie złoża w Miedziance i Miedzianej Górze koło Kielc. Na Górnym Śląsku (we wschodnim

obrzeżeniu GZW) odkryto okruszcowanie miedzią, wolframem i molibdenem w porfirach (Piekar-ski, 1988).

W Sudetach rudy miedzi były przedmiotem eksploatacji w Górach Kaczawskich (okolice Chełmca i Radzimowic) oraz we wschodniej, metamorficznej osłonie granitu Karkonoszy (złóże Miedzianka–Ciechanowice koło Jeleniej Góry). Znane są również zmineralizowane miedzią łupki antrakozjowe czerwonego spągowca w niecce śródsudeckiej. W niecce północnosudeckiej łupki miedzionośne cechsztynu wychodzące na powierzchnię były eksploatowane od początku XVI w. Rozwój górnictwa miedzi nastąpił tu jednak dopiero w XX w. w kopalniach Lena, Nowy Kościół oraz Lubichów, Grodziec i Konrad. Wydobycie miedzi w tym regionie zakończono w 1989 r.

Rudy miedzi odkryte na monoklinie przedsudeckiej (Wyżykowski, 1958) stanowią główną bazę przemysłu miedziowego. Są to złoża stratyfikowane, związane ze spągowymi utworami cechsztynu. Występują w formie pokładu łupka miedzionośnego, stanowiącego najbogatszą strefę okruszcowania. Łupek jest podścielony piaskowcem, niekiedy zmineralizowanym, a przykryty se-rią wapienno-dolomitową z okruszcowaniem miedziowym oraz koncentracjami ołowiu i cynku. Strefa mineralizacji występuje na głębokości około 600 m i zapada monoklinalnie ku północy. Za-soby złóż na monoklinie przedsudeckiej szacuje się na prawie 56 mln t metalicznej miedzi, z którą współwystępują: ołów, cynk, srebro, wanad, kobalt, nikiel, molibden, złoto, arsen, ren, selen, pla-tynowce oraz siarka. Wydobycie rud miedzi prowadzi się w kopalniach Lubin, Polkowice, Rudna i Sieroszowice.

Geologiczne zasoby bilansowe rud w złożach udostępnionych czynnymi kopalniami wyno-szą 1 494,85 mln t rudy o zawartości 29,45 mln t miedzi i 88,22 tys. t srebra. W złożach zagospoda-rowanych występuje około 83% ogólnej ilości zasobów bilansowych. Zasoby przemysłowe tych samych złóż wynoszą 1 252 mln t rudy (Szuflicki i in., 2012). Wydobycie rud miedzi w 2011 r. wyniosło 22 985 tys. t rudy zawierającej 459 tys. t miedzi metalicznej oraz 1 635 ton srebra. Prawie taka sama jest ilość odpadów przeróbczych. Oprócz odpadów przeróbczych powstają odpady po-górniczne (ok. 380 tys. t rocznie), a z kopalń zrzucane są wody kopalniane (w tym wody zasolone i solanki). Solanki są zrzucane do wód powierzchniowych zlewni Odry poprzez system odwadniania kopalni Rudna. Proces wzbogacania rud na koncentrat następuje w Lubinie, Polkowicach i w Rudnej, gdzie przerabia się łącznie rudy z kopalni Rudna i z kopalni Sieroszowice. Całość koncentra-tów miedzi przeznaczana jest do produkcji miedzi rafinowanej hutniczo w etapie pierwszym i rafi-nowanej elektrolitycznie w etapie drugim. Huty miedzi zlokalizowane są w Legnicy i Głogowie.

Rudy niklu. Występowanie krzemianowych rud niklu typu wietrzeniowego wiąże się ze zserpentyinizowanymi masywami skał ultrazasadowych w obrzeżeniu Gór Sowich, a mianowicie z masywem Szklar, Braszowic i Gogołowa (Fedak, 1970). Sudeckie rudy są ubogie (średnio zawiera-

ją 0,5–0,6% Ni), oprócz Szklar, gdzie koncentracje przekraczały 1%. Przemysłowe znaczenie miały rudy ze złoża w Szklarach wydobywane do 1983 r. Pozostałe zasoby tego złoża ze Wzgórza Koźmickiego, Siodłowego i Szklanej Góry wynoszą 14,6 mln t rudy o zawartości 117 tys. t niklu.

Oprócz rud typu wietrzeniowego nikiel jest metalem współwystępującym w złożach rud miedzi monokliny przedsudeckiej (w ilości ok. 64,71 tys. t). W 2011 r. odzyskano w procesie technologicznym rud siarczkowych 2481 ton siarczanu niklu (Mikulski, 2012).

Niewielkie domieszki niklu występują w innych siarczkowych złożach metali w Sudetach. Nie mają one jednak praktycznego znaczenia. Z niklem często współwystępuje kobalt, który nie jest pozyskiwany.

Rudy arsenu. Złoża rud arsenu występują w Sudetach. Najważniejsze z nich to złożo w Złotym Stoku, gdzie wraz z arsenem wydobywano złoto. Jest ono związane z przeobrażonymi skałami wapienno-dolomitowo-krzemianowymi. Eksploatacja rud trwała od średniowiecza do 1962 r. (Dziekoński, 1972). Arsen występuje w postaci lelingitu i arsenopiryty, którym towarzyszą magnetyt, piryt i chalkopiryt. W czasach średniowiecznych eksploatowano rudy o zawartości złota dochodzącej do 40 g/t. W złożu pozostało około 540 tys. t rudy zawierającej prawie 20 tys. t arsenu oraz około 1500 kg złota. Zaniechanie eksploatacji spowodowane było brakiem zapotrzebowania na arsen. Po eksploatacji i przeróbce rud arsenu pozostały w Złotym Stoku składowiska zawierające znaczne ilości arsenu z domieszkami złota (Wojciechowski, 1990).

Arsen występuje w złożach polimetalicznych Gór Kaczawskich (Paulo, 1973). W rejonie Świerzawy i Wlenia arsenopiryt i piryt złotośny były przedmiotem eksploatacji od średniowiecza. Obecnie złoża te nie mają praktycznego znaczenia.

W otoczeniu masywu granitoidowego Karkonoszy występują złoża zawierające arsenopiryt wraz z magnetytem lub minerałami miedzi, cynku i ołowiu. Należą do nich na przykład złoża w Kowarach i Czarnowie.

Niewielkie ilości arsenu współwystępują w cechsztyńskich rudach miedzi. Są one odzyskiwane w postaci arsenianu sodu w ilości ponad 150 ton rocznie.

Rudy cyny występują w Sudetach w paśmie łupkowym Starej Kamienicy (w metamorfiku izerskim) w złożach Gierczyn i Krobica, zaklasyfikowanych ze względu na ich wielkość jako pozabilansowe. Zasoby te rozpoznane w kat. C₂ i C₁ wynoszą 4,6 mln t rudy o średniej zawartości około 0,5% cyny (Mikulski, 2012). Złożo w Gierczynie było eksploatowane do początków XIX w. (Jaskólski, 1967; Dziekoński 1972). Zasoby perspektywiczne w obszarze pasma łupkowego Starej Kamienicy oceniane są na około 20 mln t rudy zawierającej około 100 tys. t metalicznej cyny. Rudom cyny towarzyszą strefy rudne o znacznych koncentracjach kobaltu i niklu.

Rudy żelaza występują w wielu formacjach geologicznych – od sudeckich skał metamorficznych (złoże magnetytu w Kowarach) do darniowych rud żelaza w czwartorzędzie. W złożach rud żelaza mogą współwystępować pierwiastki nieobojętne dla środowiska, które mogła uruchomić eksploatacja.

W sudeckich rudach żelaza (Kowary, Janowa Góra) współwystępują pierwiastki szkodliwe dla środowiska, takie jak As, Pb, U i Zn.

Najważniejszą formacją rud żelaza w Polsce są osady liasu i doggeru (Znosko, 1955), w których występują syderyty ilaste, muszłowce syderytowe i piaski żelaziste. Główne złoża występują w rejonie częstochowskim, kieleckim i łęczyckim. We wszystkich rejonach była prowadzona eksploatacja (w niektórych od średniowiecza), którą zakończono zamknięciem kopalni Wręczyca w 1982 r. Do 1989 r. wydobywano syderyty ilaste dla potrzeb przemysłu cementowego w Łęczycy.

W południowej części rejonu częstochowskiego utlenione rudy żelaza zawierały znaczne domieszki cynku i ołowiu. Zakończenie eksploatacji spowodowało wypełnianie leja depresyjnego wokół byłych kopalń i pojawienie się szeregu pierwiastków, nie notowanych przedtem w wodach podziemnych tego rejonu.

Ze względu na niekorzystne warunki geologiczne występowania złóż, a przede wszystkim na małą zawartość metalu i bardzo cienkie pokłady, osadowe złoża rud żelaza w Polsce nie kwalifikują się aktualnie do rentownej eksploatacji. Zostały one wykreślone z krajowego bilansu zasobów. Pozostały w nim jedynie magnetytowo-ilmenitowe złoża Suwalszczyzny – Krzemianka i Udryń, zalegające na głębokości kilkuset metrów pod powierzchnią i niewpływające na procesy zachodzące w środowiskach powierzchniowych.

KOPALINY ENERGETYCZNE

Węgiel brunatny. Złoża węgla brunatnego w Polsce związane są przede wszystkim z utworami neogenu, szeroko rozprzestrzenionymi na Niżu Polskim. Główne złoża występują w zachodniej i centralnej części kraju (Piwocki, 1993).

Ogólne zasoby bilansowe 90 złóż węgla brunatnego wynoszą 22 663,08 mln t, w tym zasobność 12 złóż zagospodarowanych jest oceniana na 1 668 mln t. Węgiel brunatny wydobyty w 2011 r. z największych kopalń: Bełchatów, Turów, Adamów i Konin został prawie w całości odstawiony do elektrowni (Dyląg, 2012).

Dla problematyki ochrony środowiska istotne znaczenie mają procesy spalania węgla w elektrowniach usytuowanych w pobliżu złóż. Podczas spalania powstają trudne do zagospodarowania lotne popioły i żużle, produkty odsiarczania spalin, jak również następuje emisja do atmosfery tlenków siarki, azotu, węgla oraz pyłów zawierających metale ciężkie (Kurczabiński i in., 1995).

Zasiarczenie węgla jest zróżnicowane; wartości średnie dla złoża wahają się od 0,3 do 4,0% (Piwocki, 1990).

W ostatnich latach zaszły istotne zmiany w technologii spalania węgla na korzyść środowiska. Nowoczesne bloki spalające węgiel na złożu fluidalnym nie powodują zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego, ponieważ węgiel i produkty jego spalania cyrkulują w obiegu zamkniętym aż do całkowitego rozpadu, a do atmosfery emitowany jest jedynie CO₂ i para wodna (Kasiński, 2011).

Problem przesączania zanieczyszczeń ze składowisk popiołów jest eliminowany poprzez budowę ekranów uszczelniających z materiałów o właściwościach jonowymiennych (iłów beidellitowo-smektytowych) oraz coraz powszechniejszą petryfikację masy odpadów paleniskowych. Najtrudniejszym problemem do rozwiązania jest emisja znacznych ilości CO₂. Działania podejmowane w tym kierunku to stosowanie nowoczesnych, niskoemisyjnych technologii spalania węgla (np. spalanie w czystym tlenie), a przede wszystkim sekwestracja CO₂ w głębokich strukturach geologicznych. Jednak wymóg bezemisyjnego spalania znacznie podnosi koszty produkcji energii z węgla brunatnego (Kasiński, 2011).

Wody kopalniane z eksploatowanych złóż węgla brunatnego mają niski stopień mineralizacji i należą do wód pitnych lub przemysłowych wykorzystywanych w całości.

Węgiel kamienny. Wydobycie węgla kamiennego prowadzone jest w Górnośląskim Zagłębiu Węglowym (GZW) oraz w Lubelskim Zagłębiu Węglowym (LZW). Na terenie Dolnośląskiego Zagłębia Węglowego (DZW) siedem złóż, eksploatowanych w przeszłości, obecnie jest zaniechanych.

Powierzchnia GZW w granicach Polski szacowana jest na około 5600 km², a aktualnie eksploatowane złoża zajmują około 1106 km². Około 1291 km² zajmują obszary perspektywiczne, gdzie oszacowano zasoby występujące w strefie głębokości do 1250–1300 m. W GZW występuje 80,2% udokumentowanych polskich zasobów bilansowych węgla kamiennego (Malon, Tyimiński, 2012). W ciągu ostatnich dwudziestu lat liczba kopalń znacznie się zmniejszyła, a wraz z nią wydobycie. W 1989 r. było czynnych 65 kopalń, natomiast w 2006 r. już tylko 33. Eksploatacja węgla jest prowadzona w warunkach zagrożeń tąpnięciami, zagrożeń wodnych i gazowych.

W najbardziej węglonośnych obszarach łączna grubość pokładów węglowych wynosi około 65 m (do 1000 m głębokości). Liczba pokładów nadających się do eksploatacji, a więc o grubości powyżej 1 m, wynosi około 200.

Lubelskie Zagłębie Węglowe, gdzie udokumentowano 13 złóż, ma zasoby 8,8 mld ton. Obszar o zdefiniowanych perspektywach złożowych zajmuje około 9100 km², a obszar złóż udokumentowanych to 1022 km² (Malon, Tyimiński, 2012). Kopalnia Bogdanka (jedyna w LZW) eksplo-

atuje złożę o powierzchni około 77 km². Zasoby bilansowe węgla w LZW stanowią około 20,9% polskich zasobów bilansowych węgla kamiennego.

Najmniejsze zasoby węgla kamiennego są w Dolnośląskim Zagłębiu Węglowym. Eksploatację zakończono tu w 2000 r., zamykając kopalnię Nowa Ruda z powodu trudnych warunków geologiczno-górnictwowych, powodujących nierentowność działalności. Geologiczne zasoby bilansowe tego zagłębia wynoszą 359,72 mln t.

Udokumentowane zasoby bilansowe złóż węgla kamiennego wg stanu na 31.12.2011 wynoszą 48 541 mln t. Prawie $\frac{3}{4}$ zasobów to węgiel energetyczny, $\frac{1}{4}$ to węgiel koksujący, a inne typy węgla stanowią około 2% wszystkich zasobów. Zasoby złóż zagospodarowanych stanowią obecnie 36,3% zasobów bilansowych i wynoszą 17 606 mln t (Malon, Tymiński, 2012).

Głównymi zagrożeniami środowiska naturalnego związanymi z eksploatacją węgla kamiennego i notowanymi w zdjęciach geochemicznych są: wody kopalniane, oddziaływanie hałd odpadów pogórnictwowych i przeróbczych oraz deformacje górotworu. Zanieczyszczenie środowiska powodują też emisje ze spalania węgla.

Wody kopalniane to wody zasolone i solanki zawierające przede wszystkim jony chlorkowe (Cl⁻) i niewielkie zawartości jonów siarczanowych (SO₄²⁻). Ponad 90% wód zasolonych i solanek powstaje w GZW, a na LZW przypada 3% takich wód. Mineralizacja wód z LZW jest mniejsza i nie przekracza 35 g/l (wartości granicznej dla wód zasolonych). Wody zasolone i solanki zrzucane są do wód powierzchniowych trafiających do Wisły bądź Odry.

Przy wydobywaniu powstają znaczne ilości odpadów pogórnictwowych i przeróbczych. Odpady skalne pogórnictwowe trafiają głównie na składowiska, a ich część jest zagospodarowywana do niwelacji terenu i innych prac inżynierskich. Skalne odpady pogórnictwowe wpływają negatywnie na środowisko nie tylko poprzez degradację krajobrazu (hałdy i zwały), lecz przede wszystkim przez zanieczyszczanie wód gruntowych chlorkami, siarczanami i metalami ciężkimi wmywanymi z hałd.

Deformacje górotworu, które objawiają się powstawaniem obniżen powierzchni nad wyeksploatowanymi częściami pokładów węglowych, powodują niszczenie warstw izolacyjnych rozdzielających różne wodonośce, a przez to mogą prowadzić do zanieczyszczeń wód podziemnych i do mobilizacji niektórych pierwiastków.

Zakłady ciągłego spalania dużej ilości węgla (elektrownie, a w mniejszym stopniu huty i cementownie) powodują zanieczyszczenie powietrza gazami powstającymi przy spalaniu oraz popiołami i zawartymi w nich metalami. W przeciwieństwie do węgla brunatnego, spalanego w elektrowniach zlokalizowanych w pobliżu zakładów wydobywczych, węgiel kamienny spalany jest w zakładach przemysłowych na terenie całego kraju (Chmura, Szcześniak, 1990).

W najkorzystniejszych pokładach górnośląskiej serii piaskowcowej średnia zawartość siarki całkowitej wynosi 0,85%, a popiołu 11,0%. Najmniej korzystne są pokłady krakowskiej serii piaskowcowej o wartościach analogicznie 2,0 i 16,2% (Buła, Zdanowski, 1993). W tej serii niekorzystnym zjawiskiem są zawartości uranu dochodzące do kilkuset g/t, występujące w strefach przyuskokowych, szczególnie we wschodniej części obszaru (Sałdan, 1965). Podobne zawartości uranu występują w DZW, szczególnie w strefach kontaktowych węgla z porfirami. W zachodniej części DZW, w Okrzeszynie, w pokładach węglowych występują złożowe koncentracje uranu, choć złożo to nie było eksploatowane.

KOPALINY CHEMICZNE

Baryt i fluoryt. Mineralizacja barytowa lub barytowo-fluorytowa jest znana z szeregu wystąpień w Sudetach (Boguszów, Stanisławów, Jedlinka, Rusinowa, Kletno) i w Górach Świętokrzyskich (Strawczynek, Hucisko, Wiśniówka), gdzie w różnych okresach prowadzono wydobywanie. Znane są też liczne, mniejsze wystąpienia barytu lub fluorytu niemające znaczenia przemysłowego. W dolomitach triasowych obrzeżenia GZW występują przejawy okruszczenia barytowego, nie tworzącego jednak koncentracji złożowych.

Największe znaczenie mają żyłowe złoża Boguszów i Stanisławów, rozwinięte wzdłuż stref dyslokacji o kierunku NW–SE. Wielofazowa mineralizacja barytowa i barytowo-fluorytowa współwystępuje z szeregiem minerałów, z których najważniejsze są siarczki Fe, Pb, Zn i Cu, syderyt, hematyt i tlenki Mn (Paulo, 1970a, 1972, 1973). Nagromadzenia barytu występują w szczelinach uskokowych w formie żył o zmiennej miąższości i stromym upadzie. Średnia zawartość BaSO₄ wynosi w nich około 80%, przy zawartości fluorytu od kilku do kilkunastu procent. W wyniku zalania kopalni Boguszów koło Wałbrzycha przez powódź w 1997 r. wstrzymano wydobywanie barytu i fluorytu, zaliczając zasoby złoża do pozabilansowych. Natomiast w 1998 r. zaniechano eksploatacji w kopalni Stanisławów ze względu na nieopłacalność wydobywania. Udokumentowane zasoby barytu wynoszą 5,66 mln t, a fluorytu 0,54 mln t (Bońda, 2012).

Fosforyty. Złoża fosforytów (w formie kongrecji zasobnych w fosforany wapnia) występują w osadach albu (kreda górna) w północno-wschodnim i północnym obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich, od Gościeradowa i Annapola na wschodzie do Iłży i Radomia na zachodzie i północy. Znane jest również wystąpienie w Burzeninie koło Sieradza. Fosforyty wydobywano w złożach Annapol (w latach 1924–1970) i Chałupki (w latach 1936–1956). Kopalnie zamknięto ze względu na ich nierentowność.

Wszystkie złoża fosforytów zostały wykreślone z krajowego bilansu zasobów, a zapotrzebowanie na surowce fosforytowe (do produkcji nawozów fosforowych i kwasu fosforowego) w całości pokrywane jest importem. Przetwarzanie surowców fosforowych (w zakładach Police,

Gdańsk, Luboń) powoduje emisje fluorowodoru i powstawanie odpadów stałych (fosfogipsów), które zawierają nieraz znaczne ilości siarki, pierwiastków ziem rzadkich i promieniotwórczych.

Siarka. Złoża siarki rodzimej występują w północnej części zapadliska przedkarpackiego w rejonie Tarnobrzega (Osiek, Baranów, Machów, Jeziórko), Staszowa (Solec i Grzybów) oraz Lubaczowa (Basznia). Złoża zalegają w obrębie osadów chemicznych tortonu, głównie wapieni pogipsowych, w postaci wypełnień drobnych kawern i szczelin (Pawłowski i in., 1989). Zawartość siarki w skale wynosi średnio 25–30%, a maksymalnie może dochodzić do 70% (Bońda, 2012). Wydobycie siarki rodzimej jest prowadzone obecnie tylko ze złoża Osiek, metodą wytopu podziemnego. Jest to ostatnia na świecie duża kopalnia siarki rodzimej.

Przy dokumentowaniu złóż siarki rodzimej wartościami granicznymi dla zasobów bilansowych są: minimalna zawartość siarki w rudzie 10%, minimalna średnia zawartość siarki w serii złożowej 10%, zasobność złoża co najmniej 150 m oraz maksymalna głębokość spągu złoża 400 m.

Udokumentowane zasoby siarki rodzimej wynoszą 512 mln t, a jej wydobycie w 2011 r. wyniosło 681 tys. t (Bońda, 2012).

Historyczne miejsca eksploatacji siarki to Czarkowy nad Nidą, Posądzka k. Proszowic, Swoszowice k. Krakowa i Kokoszyce k. Rybnika (Osmólski, 1969).

Ze złożami siarki rodzimej związana jest mineralizacja strontowa (Osmólski, 1987, 1989). W stawach osadnikowych odpadów przeróbczych siarki koło Tarnobrzega zawartość strontu osiąga ponad 1%.

Niewielkie ilości siarki (do produkcji kwasu siarkowego) pozyskuje się z rud miedzi oraz cynku i ołowiu. W przeszłości źródłem siarki były również złoża pirytów w Rudkach k. Nowej Słupi (Góry Świętokrzyskie) i w Wieściszowicach (Sudety).

Sól kamienna. Liczne i zasobne złoża soli kamiennej związane są z mioceńską formacją solonośną i z formacją cechsztyńską.

Złoża mioceńskie występują w brzeżnych partiach nasunięcia karpackiego od Górnego Śląska (Rybnik–Żory–Orzesze) na zachodzie po okolice Kraków–Tarnów–Przemyśl na wschodzie (Garlicki, 1979). Do tej formacji należą złoża, których eksploatacja rozpoczęła się w XII w. (Wieliczka i Bochnia, których eksploatację zakończono w 1996 r.) oraz złoża odkryte w latach powojennych. Złożona budowa geologiczna tych złóż (dominują złoża fałdowe i fałdowo-pokładowe, jedynie złożo Rybnik–Żary–Orzesze jest złożem pokładowym w rowie tektonicznym), zmienna jakość soli oraz zagrożenia wodne i gazowe powodują znikomą obecnie opłacalność pozyskiwania z nich soli, a historyczne kopalnie (Wieliczka, Bochnia) funkcjonują jako obiekty muzealne i turystyczno-rekreacyjne. Udokumentowane zasoby bilansowe złóż soli mioceńskich wynoszą ponad 4,36 mld t, co stanowi 5,13% krajowych bilansowych zasobów soli kamiennej (Czapowski, 2012).

Podstawowym źródłem soli jest obecnie cechsztyńska formacja solonośna, rozciągająca się na 2/3 obszaru Polski, głównie na terenie Nizy Polskiego. Złoża cechsztyńskie mają formę pokładową i wysadową. Złoża pokładowe występują w północnej Polsce (nad Zatoką Pucką) oraz na monoklinie przedsudeckiej. Zasoby bilansowe tych złóż oceniane są na blisko 25 mld t, co stanowi 29,42% krajowych zasobów soli (Czapowski, 2012). W złożach północnej Polski pokładom soli kamiennej towarzyszą sole potasowo-magnezowe (polihality) (Werner, 1970).

Złoża wysadowe występują w Polsce centralnej w pasie od Rogóżna koło Łodzi przez Kłodawę, Łanięta, Lubień, Górę, Mogilno, Domasławek do Wapna w województwie piłskim. Utwory solne, przykryte nadkładem grubości do 7 km, zostały lokalnie wypiętrzone, tworząc pas wysadowych struktur solnych. W szeregu najpłycej występujących struktur udokumentowano złoża soli kamiennej i soli potasowo-magnezowych. Udokumentowane zasoby bilansowe wysadowych złóż soli cechsztyńskich wynoszą ponad 55,6 mld t, co stanowi 65,45% zasobów krajowych (Czapowski, 2012). Ze złóż cechsztyńskich pochodzi całość krajowego wydobycia soli kamiennej (pomijając wydobycie ze złoża soli w nadkładzie złoża rud miedzi Sieroszowice).

Obecnie złoża soli coraz częściej są wykorzystywane jako wyjątkowo korzystne obiekty geologiczne do budowy w ich obrębie kawernowych magazynów ropy naftowej, gazu ziemnego i paliw, a także podziemnych składowisk niebezpiecznych odpadów.

Inne złoża kopalin. Eksploatacja złóż kopalin skalnych, takich jak dolomity, gipsy i wapień, jest uciążliwa dla środowiska przyrodniczego głównie ze względu na zapylenie w trakcie wydobycia, przeróbki surowca lub produkcji przemysłu zlokalizowanego w pobliżu złóż. Prace eksploatacyjne nie powodują na ogół rozproszenia pierwiastków notowanych w zdjęciach geochemicznych w środowisku. Ze względu na wielkotonażowe wydobycie tych surowców istotna jest informacja o lokalizacji czynnych kamieniołomów.

Dolomity mają szerokie zastosowanie w przemyśle hutniczym, w rolnictwie, w przemyśle szklarskim, a także w budownictwie i drogownictwie. Ich złoża występują w województwach: śląskim, dolnośląskim i małopolskim. Najlepsze parametry jakościowe mają pokładowe złoża wieku dewońskiego i triasowego na obszarze śląsko-krakowskim. Drugi typ złóż dolomitów to soczewy wśród łupków metamorficznych Sudetów. Do najbardziej znanych należą tu złoża Rędziny i Ołdrzychowice–Romanowo, znajdujące się w Kotlinie Kłodzkiej. Wydobycie dolomitów w 2011 r. wyniosło 3568 tys. t (Dyląg, 2012).

Złoża siarczanów wapnia (gips i anhydryt) występują w utworach mioceńskiej i cechsztyńskiej formacji ewaporatowej, towarzysząc osadom solnym. Ich bilansowe zasoby geologiczne, udokumentowane w 15 złożach, wynoszą blisko 259 mln t, zaś zasoby 5 złóż czynnych – ponad 127 mln t (Czapowski, 2012).

Złoża miocenijskich gipsów o znaczeniu gospodarczym zlokalizowane są głównie wzdłuż północnego obrzeżenia zapadliska przedkarpackiego (szczególnie w dolinie Nidy), gdzie gipsy występują na dużych obszarach w formie lekko nachylonego i słabo zaburzonego tektonicznie pokładu, odsłaniając się na powierzchni lub pod niewielkim nakładem. Do eksploatowanych złóż tego regionu należą Borków–Chwałowice i Leszcze.

Cechszyńskie złoża anhydrytów i wtórnych gipsów występujące na Dolnym Śląsku są eksploatowane ze złóż Lubichów, Nowy Ląd i Nowy Ląd–Pole Radłówka.

Wydobycie gipsów i anhydrytów w 2011 r. wyniosło ok. 1226 tys. t (Czapowski, 2012).

Wapienie i margle wydobywane są na potrzeby przemysłu cementowego, a wapienie również dla przemysłu wapienniczego i chemicznego. Surowce cementowo-wapiennicze występują dość powszechnie w różnych formacjach geologicznych, głównie w południowej i centralnej Polsce. Blisko 60% udokumentowanych zasobów stanowią utwory jurajskie. Duże znaczenie mają także wapienie dewońskie, triasowe i kredowe. Większość zasobów znajduje się w czterech regionach: opolskim, krakowsko-częstochowsko-wieluńskim, świętokrzyskim i lubelskim.

Geologiczne zasoby bilansowe omawianej grupy kopalin na koniec 2011 r. wyniosły ogółem 18 156,61 mln t, w tym 12 550,09 mln t (69%) obejmowało 71 złóż udokumentowanych dla przemysłu cementowego, a 5606,52 mln t (31%) – 116 złóż dla przemysłu wapienniczego (Tołkacz, 2012).

ZAKRES I METODYKA BADAŃ

PRACE TERENOWE

Pobieranie próbek przeprowadzono w sezonach letnich 1991 i 1992 r. Na zlecenie Państwowego Instytutu Geologicznego do prac terenowych zaangażowano pracowników z przedsiębiorstw geologicznych POLGEOL i SEGI z Warszawy oraz grupy terenowe Zakładu Surowców Mineralnych i Oddziału Karpackiego PIG. W terenie pracowało jednocześnie od trzech (w 1991 r.) do 14 grup (w 1992 r.). Każda grupa składała się z 2 techników lub geologów. Jeden z nich pełnił również rolę kierowcy. Przed wyjazdem w teren pracownicy zostali odpowiednio przeszkoleni.

Każda z grup była wyposażona w mapy topograficzne, sprzęt i materiały do opróbowania oraz instrukcję prac terenowych. Do lokalizacji miejsc pobierania próbek używano map topograficznych w układzie państwowym 1965 w skali 1:50 000. Każdy arkusz mapy, odpowiadający 640 km², był podzielony na 28 kwadratów o powierzchni około 25 km². W obszarach przemysłowych i w aglomeracjach miejskich zastosowano podział arkusza mapy 1:50 000 na 160 kwadratów o powierzchni około 4 km². Z każdego kwadratu pobierano próbki gleb, osadów śródlądowych zbiorników i cieków wodnych oraz wód powierzchniowych. Próbkę gleb pobierano jak najbliżej środka kwadratu z miejsc o pokryciu charakterystycznym dla danego kwadratu (pole uprawne, łąka, las).

Miejsce pobrania próbki glebowej było stabilizowane w terenie za pomocą drewnianego kołka z numerem próbki. Próbki osadów i wód powierzchniowych były pobierane z brzegu zbiorników, zarówno z dużych rzek, jak i strumieni, małych cieków bez nazw, rowów, sadzawek, stawów, jezior, zalewów, sztucznych zbiorników, osadników itp.

Lokalizacja każdego miejsca opróbowania była zaznaczana na mapie i opisywana odpowiednim numerem, zawierającym zakodowany rodzaj pobieranego materiału, oznaczenie arkusza mapy i numer kwadratu na arkuszu. Obserwacje dotyczące zabudowy terenu, sposobu użytkowania gruntu, rodzaju zbiornika wodnego, charakteru petrograficznego pobieranego materiału oraz szkic lokalizacji miejsca były notowane w odpowiednich kartach opróbowania (fig. 1, 2).

Próbki gleb pobierano za pomocą ręcznej sondy o średnicy 80 mm z głębokości 0,0–0,2 m i 0,4–0,6 m (fig. 3). Pobrana gleba o masie około 1000 g była umieszczana w woreczku płóciennym opatrzonym odpowiednim numerem.

Próbki osadów o możliwie najdrobniejszym uziarnieniu i masie około 1000 g były pobierane czerpakiem (fig. 4) do woreczków z gęstego płótna opatrzonych numerem. Woreczki płócienne z próbkami osadu umieszczano w torebkach foliowych w celu ochrony przed kontaktem z innymi próbkami w czasie transportu.

Próbki wód powierzchniowych (fig. 5) były pobierane w tych samych miejscach co próbki osadów. Wody były filtrowane na miejscu przez twardy sączek, a po umieszczeniu w pojemniku polietylenowym o objętości 30 ml zakwaszane 0,5 ml 6M HCl.

Lokalizację miejsc pobierania próbek gleb, osadów i wód powierzchniowych przedstawiono odpowiednio na tablicach 3, 29 i 51.

Kontrola opróbowania. Opróbowania kontrolnego gleb, osadów i wód powierzchniowych dokonano w rok po zakończeniu prac terenowych. Powtórnie pobrano próbki z około 2% punktów. Poddano je analizie chemicznej i porównano z wynikami analiz opróbowania podstawowego. Powtarzalność wyników badań na podstawie powtórnego opróbowania oszacowano za pomocą współczynnika wariancji:

$$V_1 (\%) = s/x \times 100$$

gdzie: s – odchylenie standardowe; x – średnia

Uzyskane wyniki mieszczą się w granicach błędu: 20–40% dla gleb, a dla osadów i wód powierzchniowych wahają się od 40 do 50%. W pojedynczych próbkach o zawartości pierwiastków w pobliżu granicy oznaczalności różnice przekraczały 100%. Powtarzalność wyników oznaczeń przy powtórным pobraniu próbek jest wystarczająca, ponieważ przy tworzeniu map geochemicznych posługiwano się średnimi, a nie pojedynczymi wartościami, co pozwoliło skutecznie zawęzić

ich przedziały ufności do $x \pm s/\sqrt{n}$. Na przykład: dla $x = 10$ mg/kg, $s = 3$ i $n = 10$, przedział ufności dla wartości średniej wynosi $10 \pm 0,9$ mg/kg.

PRZYGOTOWANIE DO BADAŃ I ARCHIWIZACJA PRÓBEK

Po wstępnym wysuszeniu w terenie próbki gleb i osadów były przewożone do magazynu, gdzie dosuszano je w temperaturze pokojowej. Następnie zostały przesiane przez nylonowe sita (o oczkach 1 mm dla gleb i 0,2 mm dla osadów). Po kwartowaniu próbki o masie około 100 g umieszczano w polietylenowych pojemnikach. Próbki wód po przywiezieniu z terenu poddawano naświetlaniu w promieniach ultrafioletowych w celu uniemożliwienia rozwoju mikroorganizmów.

Próbki stałe zmagazynowano w odpowiednio zaadaptowanym pomieszczeniu, porządkując je według rodzaju materiału i arkusza mapy (fig. 6). Każdej próbce nadano odpowiedni numer analityczny.

Ze względu na niewystarczające środki na realizację całości prac nie poddano analizie chemicznej próbek gleb z głębokości 0,4–0,6 m. Są one zarchiwizowane i w przyszłości mogą być wykorzystane do opracowania odpowiednich map geochemicznych podglebia. Badania porównawcze gleb z obydwu zakresów głębokości, jakie przeprowadzono na Górnym Śląsku (Lis, Pasieczna 1995b), wykazały ich przydatność do rozróżnienia anomalii geochemicznych pochodzenia antropogenicznego od anomalii naturalnych.

PRACE LABORATORYJNE

Roztworzenie próbek. W badaniach geochemicznych stosuje się różne metody roztwarzania próbek gleb i osadów, w zależności od ich celu. Rzadko przeprowadza się całkowity rozkład próbek poprzez stapianie z odpowiednimi topnikami, częściej ługowanie mniej lub bardziej stężonymi kwasami lub ich mieszaninami.

W przypadku niniejszego opracowania głównym przedmiotem zainteresowania była mobilna część pierwiastków, której źródłem są zanieczyszczenia antropogeniczne lub wietrzejące złoża kruszców, z których pierwiastki są uwalniane w wyniku procesów hipergenicznych. Wybrano zatem kwasowy sposób ługowania próbek.

Przy zastosowaniu kwasowego ługowania próbek do roztworów przechodzą różne ilości pierwiastków, w zależności od formy ich występowania. Ilości te mogą się wahać od kilku do 100%. Najtrudniej poddają się ługowaniu pierwiastki główne, takie jak krzem, glin, potas, sód, wapń, żelazo i magnez z glinokrzemianów (skaleni, amfiboli, piroksenów), tytan, itr, pierwiastki ziem rzadkich, tor, cyrkon i inne pierwiastki wchodzące w formie podstawień diadochowych w skład minerałów skałotwórczych lub tworzące minerały akcesoryczne, zwykle bardzo odporne na wietrzenie (cyrkon, tytanit, ilmenit, chromit, magnetyt itp.). Najłatwiej przechodzą do roztworu

pierwiastki ze struktur minerałów węglanowych, chlorkowych i niektórych siarczanowych lub występujące w formach sorpcyjnych.

Ługowanie kwasowe jest najbardziej przydatne do badań w dziedzinie ochrony środowiska, ponieważ jest uwalniana i oznaczana ta część pierwiastka, która jest słabo związana z nośnikiem (głównie w formach sorpcyjnych). Formy sorpcyjne występowania pierwiastków chemicznych decydują o możliwości ich migracji, niezależnie od tego, czy zostały wprowadzone do środowiska na skutek działalności gospodarczej człowieka (źródła antropogeniczne), czy pochodzą ze źródeł naturalnych (takich jak złoża surowców mineralnych) i są uwalniane w procesach hipergenezy. Słabo związana, łatwo migrująca część pierwiastków stanowi największe zagrożenie dla organizmów żywych, gdyż jest najłatwiej przyswajana przez rośliny, wchodząc w konsekwencji w łańcuch pokarmowy innych organizmów.

Kwasowy sposób roztwarzania próbek geochemicznych rzutuje również na ekonomiczną sferę badań. W masowo wykonywanych analizach chemicznych znacznie obniża ich koszt w porównaniu z procedurami pełnego rozkładu.

Roztwarzanie kwasowe jest istotne również z punktu widzenia techniki analitycznej. W stosowanych metodach instrumentalnych (ICP-AES i CV-AAS) analizowane roztwory powinny charakteryzować się jak najuboższą matrycą pierwiastków, gdyż wpływa ona w zasadniczy sposób na poziom oznaczalności i precyzję oznaczeń poprzez interferencje pierwiastków.

Przed przystąpieniem do masowych oznaczeń przeprowadzono szereg eksperymentów, aby porównać wyniki różnych sposobów trawienia próbek (Górecka i in., 1993). Na podstawie tych badań wybrano metodę trawienia HCl (1+4). W tabeli 1 zestawiono wyniki porównania bardzo głębokiego trawienia próbek gleb i osadów za pomocą HF, HNO₃, HClO₄ oraz HCl (1+4). Z porównania wynika, że z pierwiastków śladowych wyługowaniu kwasem solnym najsilniej ulegają kadm, ołów i cynk (średnio powyżej 80%), słabiej kobalt i nikiel (średnio ok. 60%), w jeszcze mniejszym stopniu bar, miedź i stront (średnio ok. 50%), a najslabiej chrom (średnio ok. 27%). W przypadku takich pierwiastków jak wapń, magnez i mangan stopień wyługowania wyraźnie zależy od zawartości. Próbkę o znacznych koncentracjach tych pierwiastków ulegają silniejszemu ługowaniu.

Oznaczenia pierwiastków i odczynu. W celu otrzymania roztworu analitycznego odważano 2 g próbki do odpowiedniego naczynia, dodawano 20 ml (HCl 1+4) i ogrzewano w bloku aluminiowym przez 1 godz. w temp. 90°C. Roztwór przesączało do kolbki miarowej o pojemności 100 ml i dopełniano do kreski.

Oznaczenia Ag, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb, S, Sr, Ti, V, Y, i Zn w glebach i osadach wykonano za pomocą spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem plazmowym

(ICP-AES). Do analizy gleb stosowano spektrometr PV 8060 firmy Philips (fig. 7), a do analizy osadów – spektrometr JY 70 Plus Geoplasma firmy Jobin-Yvon. Analizy zawartości Hg przeprowadzono metodą spektrometrii absorpcji atomowej techniką zimnych par (CV-AAS) z użyciem spektrometru AAS-3 firmy Zeiss oraz Perkin-Elmer 4100 ZL z systemem przepływowym FIAS-100.

Pomiary odczynu gleb w środowisku wodnym wykonano według normy stosowanej w gleboznawstwie (Norma..., 1975).

Aparatura PV 8060 firmy Philips była używana do analiz próbek wód (fig. 8) metodą spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem plazmowym (ICP-AES). W wodach oznaczano zawartość: Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, SiO₂, SO₄, Ti, V i Zn.

Granice oznaczalności pierwiastków zestawiono w tabeli 2.

Kontrola analityczna. Procedura analityczna była kontrolowana za pomocą standardów międzynarodowych oraz standardów wewnętrznych. Dla gleb jako standardów międzynarodowych użyto wzorców: Montana Soil, SRM 2710, SRM 2711 i IAEA/Soil 7. Dla osadów zastosowano wzorce: STSD 1, STSD 2, STSD 3 i STSD 4. Kontrolę analiz wód powierzchniowych przeprowadzono z użyciem wzorców SLRS 2 i SRM 1643c. Precyzja pomiarów poszczególnych pierwiastków oznaczanych metodą ICP była bardzo wysoka i wynosiła $\pm 1-2\%$. Sumaryczny błąd powtarzalności, uwzględniający niejednorodność próbki, przygotowanie do analizy, kalibrację oraz pomiar określony na podstawie podwójnych analiz i zdefiniowany jako:

$$V_2 (\%) = 2s/x \times 100$$

gdzie: s – odchylenie standardowe; x – średnia,

był zróżnicowany i zależny głównie od zawartości pierwiastka w próbce. Przy stężeniach w pobliżu granicy oznaczalności błąd przekraczał 100%. Dla większych zawartości zawierał się w granicach 10–30%. Współczynniki korelacji między oznaczeniami podstawowymi a kontrolnymi mieszczą się w granicach od 0,82 (dla pary Ag₁/Ag₂ – z większością wyników poniżej granicy oznaczalności) do >0,99.

BAZY DANYCH I OPRACOWANIE MAP

Podkład topograficzny. Jako podkładu map geochemicznych użyto zmodyfikowanej mapy topograficznej w skali 1:2 500 000, opracowanej do wersji drukowanej atlasu wydanego w 1995 r.

Bazy danych. Utworzono oddzielne bazy danych dla:

- gleb z głębokości 0,0–0,2 m,
- osadów śródlądowych zbiorników i cieków wodnych,
- wód powierzchniowych.

Bazy danych gleb zawierają: numery próbek, wyniki pomiarów współrzędnych w miejscach pobierania próbek, zapis obserwacji terenowych (rodzaj zabudowy, użytkowanie terenu, gatunek gleby), datę i nazwisko osoby pobierającej próbkę oraz wyniki analiz chemicznych.

Bazy danych osadów i wód powierzchniowych zawierają: numery próbek, wyniki pomiarów współrzędnych w miejscach pobierania próbek, zapis obserwacji terenowych (rodzaj zabudowy, użytkowanie terenu, rodzaj zbiornika wodnego, gatunek osadu), datę i nazwisko osoby pobierającej próbkę oraz wyniki analiz chemicznych.

Pomiary współrzędnych punktów na mapach opróbowania w skali 1:50 000 wykonano na stole pomiarowym (dygimetrze) firmy Houston Instrument z wykorzystaniem pakietu SINUS. Uzyskane współrzędne w układzie państwowym 1965 przetransformowano na układ państwowy 1942, a następnie przeliczono na współrzędne kątowe i współrzędne w odwzorowaniu Albersa. Utworzone w ten sposób bazy zawierają współrzędne źródłowe (1965) i przetransformowane (1942, geograficzne, Albersa). Bazy te stanowiły podstawę wszelkich generacji map geochemicznych.

Wyniki analiz chemicznych obejmują 825 516 oznaczeń pierwiastków w 36 773 próbkach.

Obliczenia statystyczne. Bazy danych służyły do wydzielenia podzbiorów do obliczeń statystycznych według różnych kryteriów środowiska, na przykład zawartości pierwiastków w glebach terenów przemysłowych, glebach leśnych, glebach miejskich (tab. 3) oraz w osadach i w wodach poszczególnych cieków i zbiorników (tab. 4–9), jak również do tworzenia map geochemicznych. Obliczenia parametrów statystycznych wykonano zarówno dla całych zbiorów, jak i podzbiorów dla gleb, osadów wodnych i wód powierzchniowych. Do obliczeń statystycznych przyjmowano zawartość równą połowie limitu detekcji danej metody analitycznej, w przypadku zawartości pierwiastków poniżej granicy oznaczalności tej metody.

Wyliczano średnią arytmetyczną, średnią geometryczną, medianę oraz wartość minimalną i maksymalną.

Mapy geochemiczne. Podstawą do opracowania mapy geochemicznej jest mniej lub bardziej równomierny zbiór punktów opróbowania o znanych współrzędnych z przypisanymi atrybutami zawartości pierwiastków. Zależnie od skali mapy, możliwe są dwa podejścia do opracowania mapy geochemicznej:

- prezentacja danych geochemicznych na podstawie nieprzetworzonego (wyjściowego) zbioru punktów,
- przetworzenie wyjściowego zbioru punktów na zbiór regularny i prezentacja danych geochemicznych na podstawie nowo utworzonego zbioru punktów.

Pierwszy sposób postępowania daje dobre rezultaty tylko wtedy, gdy mapa jest wykonywana dla niewielkiego obszaru lub też gdy dysponujemy niewielką liczbą punktów opróbowania. Jako metodę prezentacji stosuje się wówczas kartodiagramy punktowe, na ogół kołowe.

Mapy tego rodzaju wykonano między innymi do *Atlasu geochemicznego Warszawy* (Lis, 1992), *Atlasu geochemicznego Kielc* (Lenartowicz, 1994), atlasów geochemicznych Finlandii (Lahermo i in., 1990; Koljonen, red., 1992) i Fennoskandii (Bølviken i in., 1986). Teoretycznie możliwe jest w tym przypadku zastosowanie innych metod prezentacji, na przykład sieci zmiennogęstych. Jeśli dane odniesione są do środowisk osadów lub wód powierzchniowych, mogą być stosowane metody kartodiagramu wstęgowego. Przykładem ostatniego sposobu prezentacji może być *Atlas zanieczyszczenia rzek dorzecza Wisły* (Woyciechowska, Morawiec, 1994), wykonany przez Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej (IMiGW), oparty na monitoringu 11 rzek tego dorzecza. Podobnie skonstruowano *Atlas zanieczyszczenia rzek w Polsce, lata 1990–1992* (Korol i in., 1993), opracowany przez Państwową Inspekcję Ochrony Środowiska i IMiGW. Atlas wykonano na podstawie monitoringu podstawowego obejmującego 53 rzeki.

Rozkład zawartości pierwiastków w glebach Polski przedstawiono w sposób obszarowy (izoliniowy). Jest to metoda powszechnie stosowana w atlasach (mapach) geochemicznych małoskalowych, np. *Atlas geochemiczny Austrii* (Thalman i in., 1989), *Atlas geochemiczny Niemiec Zachodnich* (Fauth i in., 1985), *Geochemiczny atlas Południowej Szkocji* (Williams, red., 1993). W tych przypadkach inne sposoby prezentacji (kartodiagramy kołowe lub wstęgowe) są mało przydatne.

Przy opracowaniu map geochemicznych gleb cały obszar Polski został pokryty regularną siecią punktów pokrywających się z węzłami sieci kwadratów. Gęstość sieci regularnej dobrano tak, aby zachowując wiarygodność danych można było opracować mapy w skali 1:2 500 000. Dla każdego punktu węzłowego obliczano wartość cechy. Spośród wielu możliwych algorytmów postępowania, po dokonaniu licznych prób, wybrano jeden z wariantów metody odwrotnych odległości. Zastosowany algorytm postępowania spowodował spłaszczenie i wygładzenie wyjściowej zbiorowości statystycznej, zachowując równocześnie wszystkie najważniejsze anomalie geochemiczne. Spłaszczenie jest efektem korzystnym. Z jednej strony eliminuje nieuniknione błędy pomiarowe i nierównomierność rozmieszczenia punktów opróbowania, z drugiej pozwala na uzyskanie czytelniejszego obrazu kartograficznego. Przetworzone dane przedstawiono na mapach w postaci izolinii. Metoda izolinii daje na ogół przejrzysty i czytelny obraz kartograficzny, ale ma istotny mankament – izolinie sugerują płynną zmienność natężenia cechy w przestrzeni, co nie zawsze ma miejsce w przypadku danych geochemicznych.

Mapy geochemiczne osadów i wód powierzchniowych opracowano w formie kartodiagramów kołowych, przypisując ich odpowiedni kolor do poszczególnych klas zawartości.

Dobierając klasy (przedziały zawartości) na mapach izoliniowych i mapach punktowych kierowano się analizą statystycznych rozkładów zawartości pierwiastków. Przedziały klas są zgodne z wartością percentyli: 25, 50, 75, 90, 95, 97%, prezentujących udział próbek o danym stężeniu pierwiastka.

Do opracowania mapy odczynu gleb przyjęto wartości graniczne klas zgodnie z podziałem stosowanym w gleboznawstwie: na gleby bardzo kwaśne, kwaśne i lekko kwaśne, obojętne i zasadowe.

Rodzaj gleb (z podziałem na gleby piaszczyste, gliniaste i torfiaste) oraz zabudowę i użytkowanie terenu zaprezentowano na mapach w postaci kartodiagramów.

Mapy pierwiastków promieniotwórczych sporządzono na podstawie bazy pomiarów radiometrycznych wykonanych w 1992 r. metodą gamma-spektrometryczną, zgodnie z zaleceniami projektu IGP nr 259 (Darnley i in., 1995). Wyniki tych badań zostały opublikowane jako mapy radioekologiczne Polski w skali 1:750 000, część I i II (Strzelecki i in., 1993, 1994a) i w tych opracowaniach przedstawiono szczegółowo metodykę prac pomiarowych, ich zakres i stosowane jednostki.

Opracowano następujące mapy (tabl. 4–77):

- zabudowa terenu,
- użytkowanie terenu,
- pH gleb
- zawartość Ag, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, P, Pb, S, Sr, Ti, V, Y i Zn w glebach z głębokości 0,0–0,2 m,
- zawartość Ag, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, P, Pb, S, Sr, Ti, V i Zn w osadach,
- zawartość Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, SiO₂, SO₄, Sr i Zn w wodach powierzchniowych.
- ¹³⁷Cs + ¹³⁴Cs, ⁴⁰K, eTh, eU, dawka promieniowania gamma.

Korzystając z prezentowanego *Atlasu* należy pamiętać, że mamy do czynienia z obrazami zgeneralizowanymi. Jeżeli w jakimś miejscu obserwujemy dużą zawartość pierwiastka, nie oznacza to, że cały obszar jest silnie zanieczyszczony. Po przeprowadzeniu badań szczegółowych okaże się, że struktura zanieczyszczeń jest znacznie bardziej skomplikowana. Obok miejsc silnie skażonych wystąpią rejony o zawartościach pierwiastka mieszczących się w granicach naturalnego tła geochemicznego. Przedstawiony obraz geochemiczny należy traktować jedynie jako sygnał do podję-

cia bardziej szczegółowych badań w celu określenia rzeczywistego zasięgu anomalii naturalnych lub antropogenicznych.

WYNIKI BADAŃ

Na podstawie wykonanych badań wyróżniono dwie prowincje geochemiczne (północną i południową), związane z geologiczną budową kraju. Prowincje wydzielono na podstawie propozycji klasyfikacji anomalii geochemicznych (Xuejing, Binchuan, 1993; Darnley i in., 1995). Każda z prowincji charakteryzuje się odmiennym tłem geochemicznym (naturalnymi zawartościami) szeregu pierwiastków.

Dla prowincji południowej, obejmującej Sudety, Górny Śląsk i Karpaty, charakterystyczne są większe zawartości prawie wszystkich badanych pierwiastków w glebach i osadach w porównaniu do pozostałej części kraju. Odmienność geochemiczna prowincji wiąże się ze składem litologiczno-chemicznym skał podłoża. W Sudetach gleby są rozwinięte na skałach magmowych i metamorficznych, z bogatym inwentarzem pierwiastków i licznymi przejawami mineralizacji kruszcowej. Z kolei w Karpatach i na Górnym Śląsku w podłożu gleb występują utwory fliszowe i molasowe zawierające materiał pochodzenia magmowego. Na Górnym Śląsku dodatkowym elementem wpływającym na koncentrację pierwiastków w środowisku powierzchniowym są utwory kruszcownicze i węglonośne.

Obraz zróżnicowania pierwiastków przedstawiony na mapach geochemicznych jest wynikiem operacji matematycznych w przyjętym modelu interpretacji i nie zawsze jest zgodny w szczegółach z rzeczywistą zawartością pierwiastka w konkretnym miejscu. Precyzja odwzorowania rzeczywistego obrazu zawartości pierwiastków zależy od gęstości obserwacji (opróbowania), a w konsekwencji od skali mapy.

Atlasy geochemiczne w małych skalach (przeglądowe) obrazują generalne trendy tła geochemicznego, różnicującego się głównie w zależności od budowy geologicznej, oraz anomalie geochemiczne o dużym zasięgu terytorialnym (aglomeracje miejskie, obszary przemysłowe, tereny intensywnego nawożenia mineralnego, wychodnie niektórych złóż surowców mineralnych itp.). Atlasy te mogą stanowić podstawę do oceny ogólnego stanu geochemicznego środowiska kraju i podejmowania badań szczegółowych.

W przypadku *Atlasu geochemicznego Polski* gęstość opróbowania gleb wynosiła przeciętnie 1 próbka na około 25 km². Mapy zostały jednak wygenerowane przy gęstości 1 próbka na 35 km² z powodu zredukowania liczby analizowanych próbek (brak funduszy na całość analiz) i znaczne skrócenie czasu realizacji prac. Dla obszaru Górnego Śląska, rejonów uprzemysłowionych i większych aglomeracji miejskich zachowano zwiększoną gęstość opróbowania (1 próbka na około 4 km²). Treść map geochemicznych uzyskaną w wyniku procedur interpolacyjnych przy takiej gęsto-

ści obserwacji należy odczytywać jako obraz bardzo zgeneralizowany. Niewłaściwe jest zatem wyciąganie wniosków dotyczących stanu chemizmu środowiska dla obiektów, których powierzchnia jest mniejsza niż wynikająca ze skali mapy i gęstości opróbowania.

Próbki wód powierzchniowych i osadów pobierano z wszystkich dostępnych zbiorników wodnych, kierując się zasadą, aby dany punkt charakteryzował obszar zlewni o powierzchni odpowiedniej do skali mapy. Mapy geochemiczne tych środowisk należy odczytywać w ten sposób, że na danym obszarze zakreślonym polem stężenia występują wody i osady o określonych zawartościach pierwiastków. Uwagi dotyczące precyzji prezentowanego obrazu geochemicznego gleb są również i tu aktualne, chociaż w mniejszym stopniu ze względu na większą jednorodność środowiska wodnego.

Treść map geochemicznych osadów zbiorników i cieków wodnych można często uznać za element „wczesnego ostrzegania”. Wynika to ze specyficznych właściwości osadów zawierających w swym składzie składniki organiczne i nieorganiczne o wysokiej zdolności sorpcji pierwiastków z wód. Przy stosunkowo niewielkich zawartościach pierwiastków w wodach (jeszcze nieuchwytnych w toku rutynowych analiz chemicznych) następuje już bardzo wyraźna koncentracja pierwiastków w osadach. Jednocześnie zachodzi ich przemieszczanie razem ze składnikami stałymi na znaczne odległości od źródeł zanieczyszczeń. Dokładna analiza map osadów pozwala często na lokalizację punktowych źródeł zanieczyszczeń i prześledzenie dróg migracji pierwiastków toksycznych.

GLEBY, OSADY ŚRÓDLĄDOWYCH ZBIORNIKÓW WODNYCH, WODY POWIERZCHNIOWE

ODCZYN pH

Gleby

Odczyn gleb o różnym sposobie użytkowania

Wartości graniczne odczynu gleb pH – H ₂ O (Norma branżowa, 1975)		Pola uprawne n = 822	Użytki zielone n = 2985	Lasy n = 3806	Miasta n = 1109
% próbek					
Gleby bardzo kwaśne	≤5	10,7	11,5	71,1	5,2
Gleby kwaśne	>5 – ≤6	27,1	31,6	15,8	9,5
Gleby lekko kwaśne	>6 – ≤6,7	24,6	21,6	5,3	14,0
Gleby obojętne	>6,7 – ≤7,4	28,2	28,0	5,3	39,6
Gleby zasadowe	>7,4	9,9	7,3	2,5	31,7

Odczyn gleb jest wynikiem zarówno czynników geologicznych, klimatycznych, jak i działalności gospodarczej człowieka. Około 60% powierzchni kraju zajmują gleby bardzo kwaśne, kwaśne i lekko kwaśne ($\text{pH} \leq 6,7$). Gleby bardzo kwaśne o wartościach $\text{pH} < 5$ (a często < 4) występują głównie w obszarach kompleksów leśnych. Odczyn obojętny i niekiedy zasadowy wykazują gleby utworzone na utworach węglanowych triasu, jury i kredy w rejonie śląsko-krakowskim oraz na osadach kredy w niecce Nidy i na Wyżynie Lubelskiej. Większe pH obserwuje się również w glebach rozwiniętych na utworach lessowych na Nizinie Wrocławskiej i Nizinie Sandomierskiej oraz na Wyżynie Lubelskiej i pogórzu karpackim. Gleby tego typu występują też miejscami w okolicach Poznania i na Kujawach, czyli w rejonach o wysokiej kulturze rolnej.

Według danych Okręgowych Stacji Chemiczno-Rolniczych (Michna, red., 1993) zakwaszenie gleb w ostatnim dziesięcioleciu zostało znacznie przyspieszone głównie w wyniku oddziaływania kwaśnych imisji. Przyczynia się do tego ekstremalne zakwaszenie wód opadowych, najbardziej widocznie w Sudetach (Małecka, 1991).

Obniżanie odczynu gleb następuje również na skutek nieracjonalnego nawożenia (zbyt duży udział nawozów potasowych i azotowych w stosunku do magnezowych). Dodatkowym czynnikiem zakwaszającym gleby jest systematyczne obniżanie się poziomu wód gruntowych w ostatnich latach, prowadzące do wymywania wapnia i magnezu z warstwy uprawnej.

Z kolei gleby w miastach charakteryzują się największymi wartościami pH . Ich alkalizacja następuje w wyniku opadu pyłów przemysłowych (głównie ze spalania węgla). Wpływ urbanizacji na wzrost odczynu gleb zaznacza się nawet w lasach i w glebach uprawnych wokół aglomeracji miejskich. Wśród zakładów przemysłowych wybitnym działaniem alkalizującym poprzez emisję pyłów odznaczają się cementownie. W ich bezpośrednim sąsiedztwie pH przekracza często wartość 8 (Dubińska, 1982).

Al GLIN

Wody powierzchniowe. Zawartość glinu w większości badanych wód nie przekracza normy przyjętej w Polsce dla wód zadawalającej jakości, wynoszącej $0,4 \text{ mg/dm}^3$ (Rozporządzenie..., 2004). Wody złej jakości (o zawartości $> 0,8 \text{ mg/dm}^3$ glinu) stanowią tylko 3%. Średnie zawartości glinu w wodach Wisły i Odry (pobieranych w wielu miejscach jako wody pitne) wynoszą odpowiednio $0,1$ i $0,2 \text{ mg/dm}^3$.

Wyraźnie zaznaczające się obszary podwyższonych zawartości glinu ($> 0,5 \text{ mg/dm}^3$) to Dolny i Górny Śląsk, część Wielkopolski (między Wrocławiem a Kaliszem) i rejon na południe od Ciechanowa. Na pozostałym obszarze kraju glin w stężeniach anomalnych (przekraczających $0,6 \text{ mg/dm}^3$) występuje w nielicznych wodach.

Koncentrację glinu w wodach powoduje zakwaszenie, wywołane obecnością w powietrzu kwasotwórczych tlenków siarki, azotu i węgla, ale nie można pomijać też roli podłoża skalnego, rozwiniętych na nim typów gleb oraz ich użytkowania rolniczego. Na decydującą rolę czynnika antropogenicznego wskazują badania IMiGW (Graczyk i in., 1992), które wykazały, że 1/3 powierzchni Polski pozostaje pod wpływem najbardziej kwaśnych deszczów (pH 4,1) w Europie.

Ważną rolę odgrywa podłoże geologiczne, sprawiające, że Polska wyróżnia się przewagą gleb kwaśnych i bardzo kwaśnych. Spływy powierzchniowe w rejonach występowania tych gleb zakwaszają wody, a w konsekwencji następuje wzrost rozpuszczalności glinu.

Na Dolnym i Górnym Śląsku stężenia glinu, przekraczające w niektórych obszarach $0,6 \text{ mg/dm}^3$, wiążą się przypuszczalnie z warunkami wietrzenia różnorodnych masywów skalnych. Wyraźną zależność zawartości glinu od chemizmu skał podłoża wykazały badania w wodach źródeł niecki śródsudeckiej (Dobrzyński, 1993). Szczególne skoncentrowanie glinu w wodach zachodzi w obszarach utleniania wietrzących rud siarczkowych w obszarze śląsko-krakowskim, gdzie występują wody bardzo kwaśne. W wodach tego typu glin może osiągać stężenia nawet do kilkuset mg/dm^3 (Macioszczyk, 1987).

Ag SREBRO

Gleby. Srebro występuje w badanych glebach w ilościach nieprzekraczających granicy wykrywalności w stosowanej metodzie analitycznej (1 mg/kg), a zawartości $>1 \text{ mg/kg}$ zanotowano jedynie w kilku miejscach na Górnym i na Dolnym Śląsku.

Na Górnym Śląsku gleby wzbogacone w srebro występują na wychodniach dolomitów kruszczośnych (Piekary Śląskie) i w rejonach nagromadzenia starych zwałów po eksploatacji rud cynkowo-ołowiowych (Bytom, Świętochłowice, Szopienice, Trzebinia).

Na Dolnym Śląsku niewielkie anomalie srebra obserwuje się w okolicy Złotoryi i Lubina (górnictwo miedzi) oraz Legnicy i Głogowa (hutnictwo miedzi). Anomalie srebra w glebach (do 20 mg/kg) znane są też z rejonu starych wyrobisk górniczych rud ołowiu w Górach Świętokrzyskich (Lenartowicz, 1994).

Osady. W większości osadów, podobnie jak w glebach, zawartość srebra nie przekracza 1 mg/kg , a wzbogacenia mają wyraźnie charakter antropogeniczny. W obszarze śląsko-krakowskim i na Dolnym Śląsku anomalie ($>1 \text{ mg/kg}$, a częściej $>2 \text{ mg/kg}$) mają naturę mieszaną geologiczno-antropogeniczną.

Na Dolnym Śląsku największe zawartości srebra związane z górnictwem i hutnictwem miedzi stwierdzono w osadach w okolicach Bolesławca, Legnicy, Lubina i Głogowa.

W obszarze śląsko-krakowskim zwiększone zawartości srebra notowano w obszarach wychodni skał węglanowego triasu środkowego ze złożami cynku i ołowiu. Maksymalną zawartość (117 mg/kg srebra) stwierdzono w potoku Ropa, prawym dopływie Chechła, na południe od Trzebini. Położenie maksimów anomalii srebra przypada najczęściej na rejon koncentracji wydobywania, przeróbki i hutnictwa rud, zarówno współczesnych, jak i historycznych (Lis, Pasieczna, 1995a). Usytuowanie anomalii wskazuje, że mają one charakter geologiczno-antropogeniczny oprócz anomalii geologicznych w rejonie Zawiercia i Kwaśniowa, które odzwierciedlają obecność formacji złożowych zalegających głębiej.

Na obszarze Niżu Polskiego wzbogacenie w srebro zaznacza się w osadach cieków w pobliżu niektórych aglomeracji miejsko-przemysłowych (Warszawa, Łódź, Bydgoszcz, Białystok, Lublin).

Podobnie jak w Polsce, zanieczyszczenie srebrem osadów znane jest z innych silnie uprzemysłowionych rejonów Europy. Przykładem mogą być osady Łaby w rejonie Hrádec Kralové, w których jego zawartości wahają się od <1 do 35 mg/kg (Veselý, 1991).

Zawartość srebra w osadach jest zatem dobrym wskaźnikiem skażenia środowiska wskutek działalności przemysłowej.

As ARSEN

Gleby. Przeciętne zawartości arsenu w glebach rzadko przekraczają 5 mg/kg. Nie różnią się one istotnie od ilości podawanych przez Dudkę (1993) jako wartości tła dla gleb Polski użytkowanych rolniczo. Autor ten stwierdzał zawartości od 0,5 do 15 mg/kg arsenu w glebach piaszczystych i od 1,4 do 10,0 mg/kg w glebach gliniastych i mułkowych. Niewielkie podwyższenia stężeń tego pierwiastka obserwuje się w glebach Dolnego i Górnego Śląska oraz Bieszczad.

W Bieszczadach wzbogacenia można wiązać z występowaniem minerałów arsenowych w warstwach lgockich i istebniańskich w okolicy Baligrodu (Gucwa, Pelczar, 1986).

Na Dolnym Śląsku największe koncentracje arsenu (do 3444 mg/kg) stwierdzono w okolicy Złotego Stoku, w dolinie potoku Trująca (prawy dopływ Bystrzycy Kłodzkiej). Źródłem anomalii jest złożo rud arsenowych eksploatowane od XIII w. do 1962 r. (Dziekoński, 1972). W dolinie Bystrzycy Dusznickiej w Polanicy-Zdroju stwierdzono zawartości osiągające 744 mg/kg arsenu. Być może anomalię tę należy wiązać z obecnością w tym rejonie wód mineralnych bogatych w arsen (Szmytówna, red., 1970). Anomalia o zawartościach przekraczających 100 mg/kg arsenu występuje w okolicach Kamiennej Góry, gdzie znane są wystąpienia rud arsenowych (Posnenenske, 1935; Banaś, 1967). Anomalia w pobliżu huty miedzi Głogów (do 269 mg/kg) jest niewątpliwie pochodzenia antropogenicznego.

Na Górnym Śląsku występują zawartości arsenu >20 mg/kg w obszarach miejskich Świętochłowic, Bytomia, Mysłowic, Sławkowa i w rejonie kopalni Pomorzany (między Olkuszem a Bolesławiem). Anomalie te mają charakter antropogeniczny i są związane z działalnością górnictwa i hutnictwa rud metali (Lis, Pasieczna, 1995a). Obserwacje innych autorów (Verner i in., 1994) z rejonu huty Bukowno potwierdzają koncentrację arsenu, osiągającą lokalnie 150 mg/kg, w powierzchniowej warstwie gleb pól uprawnych i ogródków działkowych.

Podobny charakter mają zanieczyszczeniem gleb arsenem w rejonach o wieloletniej eksploatacji górniczej i hutniczej rud Zn–Pb w Wielkiej Brytanii (Xiangdong, Thornton, 1993). W obszarach górniczych zawartości tego pierwiastka wahały się w granicach 6,5–42,3 mg/kg, a w rejonie huty ołowiu w Derbyshire w warstwie gleby z głębokości 0,00–0,15 m autorzy ci stwierdzali arsen w przedziale 5,9–44,4 mg/kg.

Na Niżu Polskim niewielkie obszary gleb wzbogaconych w arsen obserwuje się głównie w województwach północno-wschodnich. Prawdopodobnie są to anomalie naturalne związane z nagromadzeniami związków żelaza o charakterze rud darniowych. Świadczy o tym równoczesna duża zawartość żelaza, zwykle przekraczająca 3%. Trudno jednak bez dodatkowych badań weryfikacyjnych wykluczyć, że niektóre z nich mogą mieć charakter zanieczyszczeń antropogenicznych. Przykładem może być obecność silnej anomalii arsenu, wykrytej w trakcie zdjęcia geochemicznego Warszawy w miejscu nieistniejącej od kilkadziesiąt lat i zapomnianej garbarni (Lis, 1992).

Większość gleb zawiera <20 arsenu mg/kg, co pozwala je zaliczyć do grup użytkowania A lub B (Rozporządzenie..., 2002). Zawartości przekraczające 60 mg/kg (grupa C) występują jedynie lokalnie na Dolnym i Górnym Śląsku.

Osady. Tło geochemiczne arsenu w badanych osadach mieści się w granicach <5 –11 mg/kg, a regionalne wzbogacenie (do 17 mg/kg) zaznacza się w SW części kraju (głównie na Górnym i Dolnym Śląsku).

Zawartościami anomalnymi wyróżnia się rejon Złotego Stoku, gdzie przez kilkaset lat wydobywano i przerabiano rudy arsenowe (Dziekoński, 1972). Największe koncentracje arsenu, dochodzące do 6215 mg/kg, stwierdzono tu w aluwiach potoku Trująca, przepływającego przez obszar złożowy. W aluwiach Jamnicy i Mąkolnicy (dopływach Nysy Kłodzkiej), położonych na zachód od Złotego Stoku, zawartości arsenu przekraczają niekiedy 200 mg/kg, co jest związane z wystąpieniami mineralizacji arsenowej koło Mąkolna (Wojciechowska, 1969).

Aluwia Nysy Kłodzkiej w jej dolnym biegu wykazują zawartości arsenu do 48 mg/kg, a jeszcze większe jego ilości (do 134 mg/kg) stwierdzono w pobliżu ujścia Nysy Kłodzkiej do Odry (Bojakowska, Sokołowska, 1993).

W okolicy Kamiennej Góry w aluwiach potoku Bystra (lewego dopływu Bobru) koncentracje arsenu dochodzą do 175 mg/kg, co można wiązać z tym, że potok odwadnia rejon złoża rud arsenowych Czarnów, eksploatowanego z przerwami od XVIII w. do 1925 r. (Websky, 1853; Petrascheck, 1933; Banaś, 1967; Dziekoński, 1972).

Rozległa anomalia arsenu występująca w obszarze zlewni Kaczawy wiąże się z eksploatacją, przeróbką i hutnictwem miedzi, zarówno historycznych złóż niecki północnosudeckiej, jak i współcześnie przetwarzanych złóż Lubińsko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego. Źródłem arsenu są niewielkie ilości arsenopiryty i löllingitu występujące w rudach (Konstantynowicz, 1967; Lisiaiewicz, 1969; Harańczyk, 1972). W potoku w pobliżu huty miedzi Legnica maksymalnie stwierdzano do 1053 mg/kg arsenu.

Wśród rzek Dolnego Śląska najsilniej zanieczyszczone arsenem są aluwia Kaczawy (średnia 24, maks. 171 mg/kg) i Nysy Łużyckiej (średnia 21, maks. 51 mg/kg).

Osady aluwialne większych rzek Górnego Śląska zawierają arsen w granicach tła geochemicznego. Wyraźne wzbogacenie w ten pierwiastek występuje w aluwiach Białej Przemszy, Chechła i Sztoły w zlewni Wisły oraz w aluwiach Bytomki i Stoły w zlewni Odry. Maksymalną zawartość (915 mg/kg arsenu) w aluwiach tego regionu stwierdzono w niewielkim prawym dopływie potoku Woda Graniczna (około 5 km na NW od Miasteczka Śląskiego, gdzie od dawna działała huta metali).

W Karpatach anomalie arsenowe opisane w glebach w rejonie Baligrodu (Bojakowska, Borucki, 1992) zaznaczają się w osadach strumieniowych niezbyt wyraźnie.

Na Niżu Polskim zwiększone zawartości arsenu w osadach wydają się mieć podobne pochodzenie jak w glebach. Wiążą się z występowaniem darniowych rud żelaza. Najbardziej charakterystyczną anomalią tego typu zaobserwowano w zlewniach Orzyca, Omulwi, Rozogi i Pisy w NE części kraju. W zlewni górnej Narwi, środkowej Wisły (na wschód od Warszawy), w dolinie Wisły i Sanu (na południe od Sandomierza), w zlewni górnej Pilicy i górnej Radomki występują również rozległe anomalie arsenu w osadach, pokrywające się z obszarami występowania darniowych rud żelaza (Białaczewski, 1987). Zawartości arsenu przekraczające lokalnie 100 mg/kg w osadach pochodzą raczej ze spływów powierzchniowych niż ze źródeł punktowych. Dotyczą one osadów niewielkich strumieni i cieków bez nazwy, a nie dużych rzek.

Wody powierzchniowe. Ze względu na niedostateczną oznaczalność arsenu w zastosowanej metodyce analitycznej (0,04 mg/dm³) nie sporządzono mapy tego pierwiastka.

W większości badanych wód jego zawartości są poniżej progu oznaczalności stosowanej metody analitycznej. Na Dolnym Śląsku bardzo duże stężenia arsenu stwierdzono w wodach potoków Trująca i Jamnica koło Złotego Stoku (0,66–6,77 mg/dm³) oraz w Czarnej Wodzie – lewym

dopływie Kaczawy w Legnicy ($0,5 \text{ mg/dm}^3$). Na Górnym Śląsku woda z niewielkiej sadzawki, położonej po wschodniej stronie stacji kolejowej w Miasteczku Śląskim (w zlewni potoku Woda Graniczna), zawierała $1,71 \text{ mg/dm}^3$, a woda z rzeki Rawy w Szopienicach – $1,53 \text{ mg/dm}^3$ arsenu.

B BOR

Wody powierzchniowe. Tło geochemiczne boru zawiera się w granicach $<0,02\text{--}0,17 \text{ mg/dm}^3$. Obszary o większej wartości tła to regiony: górnośląski, dolnośląski, tarnobrzeski, Kujawy, północne Karpaty i ich przedgórze. Zwiększone zawartości boru w wodach występują też w okolicach Warszawy i Łodzi, w rejonie Szczecina oraz w delcie Wisły na Żuławach. Spośród dużych rzek największe zawartości boru wykazują wody Wisły, Odry i Przemszy. Z mniejszych rzek wyróżnia się Kłodnica (Kanał Gliwicki) o średnim stężeniu $0,43 \text{ mg/dm}^3$ boru.

Źródłem wzbogacenia wód w bor są najczęściej bezpośrednie zrzuty do rzek wód kopalnianych i ścieków przemysłowych. Na wzbogacenie w bor wód Górnego i Dolnego Śląska wpływają przede wszystkim zrzuty wód z kopalń węgla oraz drenaż utworów karbonu i hałd przez spływy powierzchniowe. W płonnych skałach karbońskich towarzyszących pokładom węgla (w seriach paralicznych) koncentracja boru może osiągać wartości do 350 mg/kg (Walker, 1964). Badania zawartości boru w warstwach porębskich z północno-zachodniej części GZW wykazały w nich zawartości dochodzące do 210 mg/kg (Krzoska, 1981). Cytowane dane wskazują, że bor może pochodzić w znacznym stopniu z ługowania skał płonnych i hałd górniczych. Większość próbek wody o koncentracji boru powyżej 2 mg/dm^3 pochodziła z terenu GZW. Zwiększonymi koncentracjami boru zaznaczają się też zrzuty wód kopalnianych zagłębia wałbrzyskiego na Dolnym Śląsku.

Z powodu eksploatacji górniczej soli kamiennej i zrzutów solanek anomalne są zawartości boru w wodach powierzchniowych obszaru Kujaw. W utworach siarczanowych towarzyszących pokładom soli zawartość boru niejednokrotnie przekracza 500 mg/kg (Pasieczna, 1987), zaś w iłach solnych osiąga nawet 1000 mg/kg (Polański, 1988).

Zwiększone zawartości boru w wodach powierzchniowych okolic Tarnobrzega wiążą się ze zrzutami wód kopalnianych ze złóż siarki. Największą koncentrację boru ($12,87 \text{ mg/dm}^3$) stwierdzono w wodzie niewielkiego cieką w pobliżu kopalni siarki Jeziórko.

Wzbogacenia w bor w wodach aglomeracji łódzkiej i warszawskiej, a także innych ośrodków, np. Tarnowskich Gór, pochodzą prawdopodobnie ze ścieków i odpadów przemysłowych. Główne ogniska zanieczyszczeń związane są z odpadami przemysłu chemicznego, farmaceutycznego, ceramicznego, optycznego i produkcji środków piorących.

Ba BAR

Gleby. W rozkładzie przestrzennym baru wyraźnie zaznaczają się dwie prowincje geochemiczne. Prowincja południowa o większych zawartościach baru (>55 mg/kg) obejmuje Karpaty oraz Górny i Dolny Śląsk. W prowincji północnej Nizy Polskiego przeciętne zawartości baru są mniejsze od 55 mg/kg, a wzbogaceniem wyróżniają się jedynie Żuławy. Nieliczne punktowe anomalie na tym obszarze wymagają bliższego wyjaśnienia.

Na Górnym Śląsku, głównie w obszarze wychodni ilasto-piaskowcowych utworów karbonu produktywnego, gleby zawierają >100 mg/kg baru. Na zawartość baru wpływają jego naturalnie zwiększone ilości, charakterystyczne dla skał ilastych, oraz źródła antropogeniczne. Wśród skał osadowych karbońskie łupki ilaste, stanowiące skały macierzyste niektórych gleb, wykazują największą tendencję gromadzenia baru. Zawierają go średnio 550 mg/kg (Čurlík, Šefčík, 1999; Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Zanieczyszczenie gleb barem wokół obiektów kopalnianych wiąże się prawdopodobnie z pompowaniem wód słonych, w których jest dużo rozpuszczonych chlorków baru i strontu, wytrącających się przy mieszaniu z wodami siarczanowymi przy powierzchni terenu.

Bar podlega koncentracji w węglu jako pierwiastek biofilny. Spalanie znacznych ilości węgla w zakładach energetycznych może wpływać na zwiększenie koncentracji baru w glebach na skutek opadania pyłów. Z badań Rózkowskiej i Ptak (1995) wynika, że przeciętna koncentracja baru w węglu górnośląskim wynosi 176 mg/kg, a w popiołach osiąga 1274 mg/kg.

Na Dolnym Śląsku gleby o większych stężeniach baru (>100 mg/kg) obserwuje się w okolicach Wałbrzycha (Góry Sowie, niecka śródsudecka), gdzie występują liczne przejawy mineralizacji barytowej (Lis, Sylwestrzak, 1986). Wyraźna anomalia koło Złotego Stoku wymaga bliższego wyjaśnienia, gdyż baryt stwierdzany w złożu arsenu występuje w ilościach podrzędnych (Petrascheck, 1933).

Zwiększone zawartości baru w glebach doliny Odry i górnej Wisły należy wiązać z wylewami powodziowymi wód wzbogaconych w ten pierwiastek w wyniku zrzutów wód kopalnianych, ścieków komunalnych i przemysłowych.

Lokalne skoncentrowanie baru może być skutkiem opadu pyłów wokół cementowni. Przykładem są gleby okolic cementowni Warta w Działoszynie, gdzie zawartość baru osiąga 600 mg/kg (Dubińska, 1982).

Osady. W większości badanych próbek (75%) zawartość baru nie przekracza 100 mg/kg. Najmniej tego pierwiastka zawierają przybrzeżne osady jezior (średnio 16 mg/kg), a obszary o anomalnych zawartościach to Dolny i Górny Śląsk.

Na Górnym Śląsku w ciekach zlewni górnej Stoły, Małej Panwi i Brynicy w okolicach Tarnowskich Gór, Miasteczka Śląskiego i Świerklańca większość osadów zawiera >400 mg/kg baru. Małymi zawartościami baru charakteryzują się drobne strumienie i ciekły (średnio 97 mg/kg), nie-

wielkie zbiorniki wodne (średnio 114 mg/kg) oraz stawy rybne i sztuczne zbiorniki wodne (odpowiednio 60 i 58 mg/kg) (Lis, Pasieczna 1995a). Takie zróżnicowanie zawartości baru w różnego typu zbiornikach wodnych wskazuje, że jego źródłem są wody kopalniane zrzucane do rzek.

Aluwia Odry na całej długości rzeki w granicach Polski są bogate w bar (średnio 234 mg/kg), a jego głównym źródłem są wody kopalniane zrzucane zarówno z kopalń GZW, jak i DZW. Podobne ilości baru w aluwjach Odry stwierdzano w trakcie monitoringu osadów w latach 1992–1994 (Bojakowska i in., 1993; Bojakowska, Sokołowska, 1993, 1994).

W Sudetach wzbogaceniem osadów w bar wyróżnia się obszar między Jelenią Górą i Kłodzkiem, co wiąże się z licznymi przejawami mineralizacji barytowej. Wzbogacenia w baryt i galenę notowano również wśród minerałów ciężkich aluwiiów potoku Trująca (Złoty Jar). Według Jęczmyk i Markowskiego (1990) są one pochodzenia antropogenicznego.

W osadach strumieniowych Niziu Polskiego anomalne zawartości baru (>230 mg/kg) najczęściej zaznaczają się w rejonach aglomeracji miejskich, co wskazuje, że ich źródłem są ścieki przemysłowo-miejskie.

Wody powierzchniowe. Regionalny rozkład zawartości baru jest podobny jak w glebach i osadach, a jego zróżnicowanie jest warunkowane głównie czynnikami naturalnymi (Małecki, 1988, 1991). Na przeważającym obszarze kraju zawartości baru mieszczą się w granicach <1–100 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Dla porównania można przytoczyć za Rejniewicz (1994) wartości 48–121 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ baru w powierzchniowych wodach nizin holenderskich, uznawane za koncentracje naturalne.

Anomalne stężenia baru występują w rzekach i strumieniach drenujących obszar Górnego Śląska. W zlewni Wisły można wymienić Białą i Czarną Przemszę, Bobrek, Mleczną i samą Wisłę. Szczególne skoncentrowanie baru (średnio 425 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$) stwierdzono w Mlecznej, lewym dopływie Gostyni. W zlewni Odry zawartości >100 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ notowano w wodach Bytomki, Kłodnicy, Małej Panwi i Stoły. Wyjątkowym skoncentrowaniem baru (średnio 362 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$) wyróżniają się wody Stoły (Lis, Pasieczna 1995a). Jego głównym źródłem w tych rzekach są wody kopalniane zarówno z kopalń węgla, jak i rud metali.

Na Dolnym Śląsku wzbogaceniami wód w bar wyróżnia się obszar niecki śródsudeckiej, gdzie jego źródłem mogą być występujące tu licznie zasadowe skały magmowe (paleobazalty).

Na Niziu Polskim wyraźna anomalia baru (do 449 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$) występuje w wodach Noteci między Inowrocławiem a Bydgoszczą. Prawdopodobnie jest ona związana ze zrzutami wód z kopalń soli kamiennej.

Be BERYL

Osady. Zawartości berylu w osadach są nieznaczne (przeciętnie poniżej $<0,5$ mg/kg). Wzbogaceniem tła geochemicznego w granicach 0,5–1,0 mg/kg wyróżnia się południowo-zachodnią część kraju (Górny Śląsk, Dolny Śląsk i Śląsk Opolski), co wynika zarówno z chemizmu skał podłoża, jak i z działalności gospodarczej. Zbliżone zawartości berylu i podobny charakter jego rozkładu w osadach strumieniowych Polski potwierdzają najnowsze badania (Salminen, red., 2005).

Głównym źródłem berylu w osadach cieków na Górnym Śląsku jest rozpraszanie pyłów ze spalania węgla i odcieki ze składowisk odpadów elektrowni Jaworzno i Siersza oraz elektrociepłowni Łagisza, Będzin i Cieśle. Według danych cytowanych przez Kabatę-Pendias i Pendiasa (1979) zawartość berylu w węglu kamiennym waha się od 0,1 do 31,0 mg/kg, zaś w pyłach kamiennych z elektrowni może osiągać nawet 45,0 mg/kg.

W Sudetach największe zawartości berylu (do 20 mg/kg) stwierdzono w aluwjach niektórych potoków wschodnich Karkonoszy. Mają one charakter wzbogaceń naturalnych związanych z granitami waryscyjskimi. Podobny wpływ geologii, a szczególnie występowania kwaśnych skał magmowych, zaznaczający się koncentracjami berylu w osadach (do 84 mg/kg) zauważa Reid (1993).

Zastosowanie przemysłowe berylu datuje się od niedawna. Jest on używany do utwardzania lekkich stopów z miedzią i glinem. Przypuszczalnie z odprowadzaniem ścieków wiąże się występowanie anomalii berylu w osadach Warty (Huta Częstochowa), Kamiennej i Radomki (przemysł Starachowic) i Wisłoka (Huta Stalowa Wola).

Ca WAPŃ

Gleby. W większości gleb wapń występuje w zawartości poniżej 0,5%. Ilości większe od 2% obserwuje się w glebach rozwiniętych na wapieniach (Górny Śląsk, okolice Opola, część Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej, Niecka Nidziańska, Wyżyna Lubelska) oraz na utworach zastoiskowych w okolicy Pyrzyc (na południowy wschód od Szczecina).

Gleby Kotliny Sandomierskiej, obszaru zlewni górnego Wisłoka i górnego Sanu utworzone na lessach oraz gleby na glinach polodowcowych północno-wschodniej Polski najczęściej charakteryzują zawartości wapnia w granicach 0,5–1%. W tej ostatniej grupie gleby rozwinięte na najmłodszych glinach lodowcowych są znacznie bogatsze w wapń w stosunku do gleb powstałych na glinach starszych (Kern, Pietraś, 1981).

Wzbogacenia w wapń gleb okolic Poznania, Kujaw i rejonu bydgoskiego wydają się być związane z wysoką kulturą rolną tych gleb (nawożenie wapniowe). Gleby tych rejonów charakteryzują się też zwiększonym odczynem.

Osady. Zróżnicowanie zawartości wapnia jest bardzo wyraziste i w ogólnych zarysach podobne do jego rozmieszczenia w glebach. Głównym czynnikiem warunkującym jego zawartości jest litologia skał podłoża, a w drugiej kolejności czynnik antropogeniczny.

Zawartości >5% wapnia grupują się w osadach na obszarze śląsko-krakowskim, na Wyżynie Lubelskiej, w Niece Nidy i w Karpatach fliszowych. Bogate w wapń są też osady Kujaw, rejonu Poznania, Bydgoszczy i Szczecina.

Do wzbogaconych w wapń (>2%) należą w większości osady cieków drenujących gliny lodowcowe najmłodszego zlodowacenia, co najwyraźniej zaznacza się na Pojezierzu Pomorskim.

Wody powierzchniowe. Największe i najmniejsze zawartości wapnia rozkładają się regionalnie, podobnie jak w glebach i osadach. 90% próbek wód zawiera <140 mg/dm³ wapnia.

Na tle niewielkich zawartości wapnia (<110 mg/dm³) wyróżniają się obszary o stężeniach 100–200 mg/dm³ (Dolny Śląsk, Górny Śląsk, Opolszczyzna, Niecka Nidy, Wyżyna Lubelska, Podkarpacie). Wzbogacenie wód w wapń znajduje uzasadnienie w procesach wietrzenia chemicznego skał podłoża zawierających ten pierwiastek (kalcyty, aragonity, dolomity, gipsy i anhydryty). Dane z literatury wskazują, że zawartości wapnia w wodach powierzchniowych są zależne od jego zawartości w skałach podłoża. W wodach strumieni nizinnych Holandii naturalne zawartości wapnia wahają się od 16 do 36 mg/dm³, a w wodach płynących przez tereny zbudowane ze skał węglanowych wynoszą 55–74 mg/dm³ (Rejniewicz, 1994). W wodach powierzchniowych północnej Szwecji, w rejonach górnictwa rud metali występujących w skałach magmowych wykazano obecność bardzo małych zawartości wapnia od 2,7 do 14,5 mg/dm³ (Ek, 1974).

Zabiegi agrotechniczne (wapnowanie gleb) są przypuszczalnie przyczyną wzbogacenia wód w wapń w Wielkopolsce, na Kujawach i na Mazowszu.

Wyraźna anomalia w wodach zlewni Noteci, między jeziorem Gopło a Bydgoszczą, może być związana ze zrzutem wód z kopalni soli kamiennej.

Maksymalne stężenie wapnia (6400 mg/dm³) ma charakter antropogeniczny – stwierdzono je w rowie bezodpływowym koło cementowni w Ogrodzieńcu.

Cd KADM

Gleby. W większości gleb kraju zawartości kadmu nie przekraczają 0,5 mg/kg. Wzbogacenia w granicach 0,5–1 mg/kg występują w glebach Karpat, środkowych Sudetów oraz w dolinach górnej Wisły (do Sandomierza) i górnej Odry.

Gleby regionu śląsko-krakowskiego wyróżniają się największymi koncentracjami kadmu, zwykle przekraczającymi wartość 2 mg/kg. Maksima zawartości (>16 mg/kg) zanotowano w rejonach wydobywania, przeróbki i hutnictwa metali (rejon bytomski, chrzanowski, olkuski oraz Katowice).

ce, Szopienice, Miasteczko Śląskie). Verner i współautorzy (1994) badając powierzchniową warstwę gleb w pobliżu huty cynku w Bukownie (rejon olkuski) stwierdzili kadm w zakresie stężeń 25–133 mg/kg.

Badania zawartości kadmu w rejonach wydobywania i przeróbki rud w Wielkiej Brytanii (Xiangdong, Thornton, 1993) wykazały, że zawartości kadmu są tam największe w miejscach górnictwa rud, dochodząc do 372 mg/kg, zaś w okolicach hut w warstwie powierzchniowej gleb stwierdzano go od 0,2 do 19,7 mg/kg.

W glebach różnych krajów na świecie średnia zawartość kadmu zawiera się w granicach 0,2–1,05 mg/kg (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). W glebach powierzchniowych Słowacji zakres jego zawartości wynosi <0,1–8,9 mg/kg (Čurlík, Šefčík, 1999), a w glebach użytków rolnych Polski 0,01–24,75 mg/kg (Terelak i in., 1995).

Z punktu widzenia sposobu użytkowania gleb, największymi zawartościami kadmu charakteryzują się gleby parków (śr. 4,6 mg/kg), gleby trawników miejskich (śr. 2,7 mg/kg) oraz gleby pól uprawnych w obszarach aglomeracji miejskich (śr. 2,7 mg/kg). Wcześniejsze badania dotyczące podobnego użytkowania gleb województwa katowickiego (ogródki działkowe i pola uprawne) wykazały występowanie w nich kadmu w zakresie 0,3–143 mg/kg (Marchwińska, Kucharski, 1990). Również w innych rejonach Polski gleby miejskie są niekiedy wzbogacone w ten pierwiastek. Gleby Warszawy zawierają kadm w granicach od <0,3 do 5 mg/kg (Lis, 1992), osiągając maksymalnie wartość 41 mg/kg (Czarnowska, Gworek, 1988). W glebach miejskich Krakowa stwierdzano kadm w ilościach od <0,5 do 27,3 mg/kg (Lis, Pasieczna, 1995c).

Spśród gleb Polski użytkowanych rolniczo (poza regionem śląsko-krakowskim) jedynie 2,28% zawiera kadm w granicach 1–5 mg/kg (wartości tolerowane), natomiast nie stwierdzono zawartości >5 mg/kg, uważanych za toksyczne. Wzbogacenia >1 mg/kg występują głównie na południu kraju, gdzie przeważają gleby cięższe, gliniaste, silniej wiążące metale w kompleksach sorpcyjnych. Odmienna jest sytuacja w regionie śląsko-krakowskim, gdzie gleby użytkowane rolniczo w 53,6% zawierają kadm w granicach 1–5 mg/kg. Gleby o zawartości kadmu >5 mg/kg stanowią tu 8,6%. Zanieczyszczenia te mają w znacznym stopniu charakter antropogeniczny, związany z działalnością górnictwa rud i hutnictwem metali. Na znacznych obszarach skażona kadmem jest jedynie przypowierzchniowa warstwa gleby, a jego zawartość szybko maleje wraz z głębokością (Lis, Pasieczna 1995b).

Osady. Tło geochemiczne kadmu w osadach zawiera się w granicach <0,5–2,6 mg/kg; w 75% badanych osadów jego zawartość nie przekracza 1 mg/kg.

Na tym tle można wyróżnić szereg rejonów o zwiększonych lub anomalnych zawartościach. Najbardziej rozległa anomalia występuje w regionie śląsko-krakowskim. Jej pochodzenie jest czę-

ściowo naturalne (wychodnie dolomitów kruszonośnych triasu ze złożami rud cynkowo-olowiowych), częściowo zaś antropogeniczne (górnictwo i metalurgia rud metali). Spośród większych rzek tego rejonu średnie zawartości kadmu przekraczające 10 mg/kg występują w aluwiach Białej Przemszy, Brynicy, Baby, Chechła, Sztoły i Wisły (zlewnia Wisły) oraz Bytomki, Małej Panwi i Stoły (zlewnia Odry). Największe koncentracje zanotowano w potoku Woda Graniczna (dopływ Stoły) i osadach jej zlewni (maks. do 8735 mg/kg kadmu). Podobnie anomalne zawartości kadmu w osadach rzek górnośląskich wykazano w wyniku monitoringu w latach 1992–1994 (Bojakowska, Sokołowska, 1993, 1994). Podobne zanieczyszczenie kadmem osadów w tym regionie potwierdzają prace wielu autorów. W dziewięciu przekrojach w osadach Białej Przemszy Ryborz i Suschka (1993) stwierdzili zawartości od 0,9 do 73,0 mg/kg kadmu. Helios-Rybicka (1994) podaje maksymalną zawartość kadmu w osadach Przemszy wynoszącą 500 mg/kg. Szczególne zanieczyszczenie kadmem wykazały aluwia Chechła (40,8–130,1 mg/kg; śr. 70,8 mg/kg) i Stoły (6,3–290,3 mg/kg; śr. 31,0 mg/kg). Wpływ górnośląskiej anomalii kadmowej zaznacza się daleko poza jej źródłem, zarówno w aluwiach Wisły, jak i Odry. Aluwia Wisły w okolicy Krakowa zawierają do 86,9 mg/kg kadmu, a w wyniku wylewów powodziowych zanieczyszczenia przechodzą do gleb doliny tej rzeki. Badania osadów górnego biegu Wisły wskazują, że zawartość kadmu dochodzi w nich do 160 mg/kg, a obszarami wzmożonej akumulacji są odcinki rzeki o małej prędkości przepływu (Leńczowska-Baranek, 1991).

Na Dolnym Śląsku maksymalną zawartość (50 mg/kg kadmu) stwierdzono w aluwium niewielkiego potoku wpływającego do Leśnej Wody w okolicach Boguszowa koło Wałbrzycha.

Na Niżu Polskim wzbogacenia osadów strumieniowych i rzecznych w kadm mają głównie charakter antropogeniczny, z wyjątkiem górnych dorzeczy Skrwy, Wkry, Orzyca, Omólwi i Rozogi, gdzie gromadzą go osady o charakterze naturalnych rud darniowych także o anomalnych zawartościach arsenu i żelaza. W okolicach Warszawy do najsilniej zanieczyszczonych kadmem należą zlewnie Utraty i Jeziorki. W jednym z dopływów Jeziorki w 1990 r. stwierdzono 1100 mg/kg kadmu (Lis, 1992), a zawartości >100 mg/kg utrzymują się tu od wielu lat (Bojakowska, Sokołowska, 1994).

Zanieczyszczenia antropogeniczne wpływają na anomalne zawartości kadmu w zlewniach Warty i Bzury w Łodzi i jej okolicach (do 47 mg/kg). W zlewni Bystrzycy i Wieprza w pobliżu Lublina zawartość kadmu osiąga 123 mg/kg, a w aluwiach Warty między Poznaniem i ujściem Obrzy – 112 mg/kg. Do 39 mg/kg dochodzi zawartość kadmu w górnych dorzeczach Radomki i Kamiennej koło Starachowic. Źródłem anomalii są zrzuty ścieków przemysłowych pochodzące z zakładów przemysłu metalurgicznego, farbiarskiego, elektronicznego i tworzyw sztucznych.

Wody powierzchniowe. Przeciętne zawartości kadmu są mniejsze od $3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (granica oznaczalności). Tylko niektóre wody na obszarze Górnego Śląska wykazały zawartość przekraczającą tę granicę. Izolowane anomalie o stężeniach $>5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ zanotowano w wodach okolic Ogrodzieńca i między Bolesławiem a Bukownem. Bardzo silne anomalie (o stężeniach niekiedy przekraczających $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) występują z kolei w rejonie Szopienic i Mysłowic oraz w zlewni Małej Panwi i zlewni Stoły na północ od Tarnowskich Gór. Ta ostatnia anomalia, z maksymalną zawartością $238 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ w wodach zlewni Woda Graniczna, pokrywa się z bardzo silną anomalią kadmu w aluwiach.

W przyrodzie kadm pozostaje w asocjacji z cynkiem, a wzbogacenie wód powierzchniowych w ten pierwiastek notuje się głównie w starych okręgach górniczych rud metali. Z literatury można przytoczyć występowanie koncentracji kadmu nawet znacznie większych niż na Górnym Śląsku w wodach z rejonów górnictwa rud cynku. Na przykład w Walii stwierdzano kadm w ilości do $2500 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ w pobliżu starych sztolni i hałd, zaś na obszarze całej badanej zlewni w tym rejonie górniczym koncentracje wahały się od $6,5$ do $15,6 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (Fuge i in., 1991). Z terenu Niemiec znane są koncentracje do $48 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ kadmu w strumieniach Reńskich Gór Łupkowych oraz w okolicach Bodenmais w Bawarskim Lesie (Fauth i in., 1985). Stosunkowo mało zanieczyszczone wody w zlewni Białego Dunajca wykazały zawartość kadmu dochodzącą do $43 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, co autor motywuje wpływem przemysłu chemicznego (Małecki, 1988).

Co KOBALT

Gleby. Geochemiczne właściwości kobaltu są zbliżone do właściwości żelaza. Podobny jest też rozkład przestrzennej zmienności tych pierwiastków w glebach. Zawartość kobaltu w większości gleb Polski jest bardzo mała ($<3 \text{ mg}/\text{kg}$), przy czym południowa część kraju z przewagą gleb o frakcji pyłowej (Sudety i Karpaty) zawiera ten pierwiastek w ilościach $5\text{--}10 \text{ mg}/\text{kg}$. Na północy zawartości $>3 \text{ mg}/\text{kg}$ występują w delcie Wisły (na Żuławach) i w części obszaru przygranicznego na północnym wschodzie kraju. Rozkład zawartości kobaltu ma charakter naturalny, zależny od chemizmu skał podłoża (Sudety, Karpaty, Wyżyna Lubelska), lub wynika ze specyficznych właściwości gleb (mady Żuław).

Na Dolnym Śląsku maksymalne zawartości kobaltu (do $24 \text{ mg}/\text{kg}$) stwierdzono w pobliżu huty miedzi Legnica i obok osadnika kopalni miedzi w Leszczynie koło Bolesławca ($21 \text{ mg}/\text{kg}$). Jego źródłem są prawdopodobnie pyły hutnicze.

Charakterystyczne jest wzbogacenie w kobalt gleb aluwialnych doliny górnej Wisły i górnej Odry, związane z wylewami powodziowymi. Z zanieczyszczeniami antropogenicznymi związane

są zwiększenia zawartości kobaltu w górnym dorzeczu Kamiennej i Radomki, gdzie zlokalizowano zakłady produkujące wyroby ze stali specjalnej.

Źródłem kobaltu są również inne gałęzie przemysłu, np. procesy rafinowania ropy naftowej. W glebach w pobliżu rafinerii płockiej kobalt osiąga zawartość 16 mg/kg (Biernacka, Liwski, 1986). Związki kobaltu używane jako barwnik w przemyśle ceramicznym i szklanym mogą również zanieczyszczać środowisko.

Osady. Przestrzenne zróżnicowanie zawartości kobaltu w osadach jest bardzo podobne do jego rozmieszczenia w glebach, a jego zawartość najczęściej mieści się w granicach <1–5 mg/kg. W wielu przypadkach decydujący wpływ na jego ilość mają zanieczyszczenia antropogeniczne.

Na Dolnym Śląsku zawartości anomalne (>5 mg/kg) mają charakter lokalnych wzbogaceń naturalnych, związanych z występowaniem skał zasadowych (Szumlas, 1963), lub zanieczyszczeń antropogenicznych (związanych z górnictwem i hutnictwem miedzi). Dolnośląskie rudy miedzi zawierają podrzędne ilości minerałów kobaltu – kobaltyn, saffloryt (Lisiakiewicz, 1969; Harańczyk, 1972). Jednak pierwiastek ten nie kumuluje się w aluwiach Odry (średnio zawierających go w ilości 6 mg/kg). Podobne zawartości (4,8–7,2 mg/kg) w osadach na odcinku Nowa Sól–Kostrzyń stwierdzili też Jędrzak i Czyrski (1990).

Bardzo wyraźnie zaznaczają się osady zanieczyszczone antropogeniczne. Regionalną anomalie w obszarze śląsko-krakowskim charakteryzują zawartości przekraczające 10 mg/kg kobaltu.

Podobne ilości kobaltu występują w osadach w górnych dorzeczach Radomki i Kamiennej. Jego maksymalną zawartość w tym obszarze (160 mg/kg) stwierdzono w niewielkim dopływie Radomki. Inne anomalie, przypuszczalnie pochodzenia antropogenicznego, usytuowane są między Warszawą a Skierniewicami, koło Częstochowy (hutnictwo żelaza) oraz Mielca i Lublina (przemysł lotniczy, metalurgiczny). Bliższego zbadania i wyjaśnienia wymaga obecność anomalii (do 357 mg/kg) w zlewni środkowej Warty koło Jarocina.

Wody powierzchniowe. Ustalenie rzeczywistych zawartości kobaltu w wodach nie jest możliwe z uwagi na małą wykrywalność ($5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) w zastosowanej metodzie analitycznej. Maksymalne zawartości stwierdzono w niewielkiej sadzawce ($136 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) i rowie bezodpływowym ($85 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) w zlewni Czarnej Przemszy. Anomalie wiążą się prawdopodobnie ze zrzutami ścieków przemysłowych. Czynnikiem geologicznym raczej nie jest tu istotny, czego dowodzą znacznie wcześniejsze obserwacje z rejonu kopalni rud cynkowo-ołowiowych (Pasternak, 1973), wykazujące obecność kobaltu w ilości do $7 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ w wodach Białej Przemszy i $2\text{--}9 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ w wodach górnej Wisły.

W wodach powierzchniowych Niemiec wykrywano kobalt w zakresie 1–540 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (Fauth i in., 1985). Autorzy opracowania nie zidentyfikowali naturalnych źródeł anomalii kobaltu i uznali jego pochodzenie za antropogeniczne.

Cr CHROM

Gleby. Głównym czynnikiem regulującym zawartość chromu w glebach jest budowa geologiczna, a w znacznie mniejszym stopniu zanieczyszczenia wywołane działalnością gospodarczą. Gleby nie poddane wpływom antropogenicznym wykazują stężenia chromu zależne od jego zawartości w skałach macierzystych. Zakres zawartości chromu w glebach krajów sąsiadujących z Polską wynosi: 0,6–133,6 mg/kg na Litwie (Kadūnas i in., 1999), <5–6096 mg/kg w Słowacji (Čurlík, Šefčík, 1999) i <3–610 mg/kg w Saksonii (Rank i in., 1999).

Dla prowincji południowej Polski, obejmującej Sudety i Karpaty, charakterystyczne są zawartości chromu >7 mg/kg. W Sudetach zawartości chromu >15 mg/kg notowano w glebach na utworach metamorficznych wschodniej osłony Karkonoszy (Rudawy Janowickie), w Górach Kaczawskich oraz w formie zwartego pasa od Świdnicy do Złotego Stoku. Wzbogacenia mają naturę geologiczną, wywołaną obecnością licznych skał zasadowych (zieleńców, serpentynitów, gabr, paleobazaltów). W tym rejonie znane jest jedyne w Polsce niewielkie złożo chromitu w serpentynitach Tapadeł koło Sobótki (Kosmann, 1890). W glebach rozwiniętych na serpentynitach (rejon Szklar) zawartość chromu całkowitego dochodzi do 800 mg/kg (Ciemniewska, 1970).

Wzbogacenia występują też w glebach wytworzonych na utworach polodowcowych najmłodszego zlodowacenia na północy kraju, na Żuławach i na Wyżynie Lubelskiej.

W prowincji północnej Niżu Polskiego powszechne są zawartości chromu <4 mg/kg.

Zanieczyszczenia gleb o charakterze antropogenicznym występują najczęściej na obszarach aglomeracji miejskich lub w dolinach dużych rzek (Wisły, Odry, Bystrzycy dolnośląskiej, Kamiennej). Bliższego wyjaśnienia wymaga bardzo wyraźna anomalia chromu w glebach Częstochowy i okolic, związana prawdopodobnie z zanieczyszczeniem przez hutę żelaza. Wyraźne zanieczyszczenie gleb chromem zachodzi na skutek procesów hutniczych oraz produkcji chromianów i działalności przemysłu garbarskiego. Przykładem może być koncentracja chromu osiągająca 870 mg/kg w rejonie składowiska i huty Siechnice koło Wrocławia (Twardowska, 1993).

Osady. Zróżnicowanie zawartości chromu w osadach jest znacznie większe niż w glebach. Na przeważającym obszarze kraju osady zawierają mniej niż 10 mg/kg tego pierwiastka.

Na południu (na Dolnym Śląsku, Śląsku Cieszyńskim i w Karpatach) wzbogacenia (10–20 mg/kg chromu) związane są z budową geologiczną.

W Sudetach, w obszarach występowania skał zasadowych nagromadzenia pochodzące z erodowanych skał powodują powstawanie anomalii chromu >1000 mg/kg. W zlewni Nysy Kłodzkiej (okolice Złotego Stoku) maksymalna zawartość chromu osiąga 4000 mg/kg. Mała mobilność chemiczna chromu powoduje, że jest on transportowany w sposób mechaniczny na znaczne odległości od obszarów alimentacji. Zjawisko to zaznacza się w aluwiach Kaczawy, Bystrzycy i Nysy Kłodzkiej, których aluwia są wzbogacone w chrom na całej swej długości. Również część aluwiów górnej Wisły i Odry zawiera chrom pochodzący z erozji skał południowej Polski. Z tego powodu powstają problemy przy próbach oceny zawartości chromu dostarczanych ze źródeł antropogenicznych.

Na Górnym Śląsku intensywne anomalie chromu w aluwiach (>80 mg/kg) występują w pobliżu zakładów przemysłowych i węzłów kolejowych. Najsilniejsza anomalia (do 12 251 mg/kg), występuje w potoku Kozi Bród (lewy dopływ Białej Przemszy), w pobliżu stacji przeładunkowej rudy żelaza Jaworzno-Szczakowa. Dość silna anomalia chromu w potoku Centara (prawy dopływ Białej Przemszy) jest wynikiem bliżej nieokreślonego źródła zanieczyszczeń w Wolbromiu. Inne anomalie, zlokalizowane koło Strzybnicy, Alwerni, Oświęcimia i Babic, występują w pobliżu zakładów przemysłowych lub torów kolejowych. W Alwerni źródłem chromu jest prawdopodobnie błoto pochromowe z zakładów chemicznych.

Według badań Helios-Rybickiej i Wardas (1989) chrom we frakcji <63 μm osadów Wisły w okolicach Krakowa związany jest prawie w całości z fazą żelazistą osadu, a wzbogacenie osadów górnej Wisły (poniżej ujścia Przemszy) należy wiązać z aktywnością górniczą i hutniczą w rejonie Górnego Śląska.

Na obszarze Nizy Polskiego, gdzie brak w podłożu naturalnych źródeł chromu, silne anomalie tego pierwiastka są pochodzenia antropogenicznego (ze źródeł punktowych). Świadczą o tym bardzo małe średnie zawartości chromu w osadach drobnych cieków (6 mg/kg), sadzawek (6 mg/kg), jezior (2 mg/kg), stawów rybnych (3 mg/kg), chociaż i w nich dochodzi niekiedy do lokalnych koncentracji.

Bardzo wyraźne anomalne zawartości chromu najczęściej występują w okolicach znanych ośrodków przemysłowych. Wyróżniają się obszary przemysłu metalurgicznego odprowadzające ścieki z procesu chromowania wyrobów metalowych: Częstochowa (zlewnia górnej Warty), Mielec (zlewnia Wisłoki), Rzeszów (zlewnia Wisłoka), Lublin (zlewnia Bystrzycy Lubelskiej i Wieprza), Warszawa (zlewnia Wisły) i Starachowice (zlewnia Kamiennej).

Anomalie chromu występują też w rejonach wielkich ośrodków przemysłu skórzanego: w okolicach Radomia (zlewnia Radomki) i Sochaczewa (zlewnia Bzury i Utraty). Źródłem zanie-

czyszczenia chromem są ścieki i odpady powstające w garbarniach, które zawierają ponad 1% chromu (Bojakowska, 1994).

Przemysł chemiczny, a szczególnie produkcja barwników wywołują powstawanie anomalii poprzez zrzuty ścieków. Z produkcją tą związane są anomalie chromu w Tomaszowie Mazowieckim (zlewnia Pilicy), w Płocku (zlewnia Wisły) i w innych mniejszych ośrodkach.

Kolejną gałęzią przemysłu dostarczającą znacznych ilości chromu do osadów jest przemysł włókienniczy stosujący te barwniki: Łódź (zlewnia Bzury i Warty) i Białystok (zlewnia Supraśli).

Oprócz głównych potencjalnych źródeł punktowych zanieczyszczeń osadów często lokalnie może dochodzić do bardzo silnych skażeń chromem, pochodzących z drobnych zakładów i warsztatów (galwanizerni, małych garbarni itp.). Przykładem może być tu zlewnia niewielkiego strumienia Buchnik, drenującego północną prawobrzeżną część Warszawy, gdzie zawartość chromu przekracza 4000 mg/kg (Lis, 1992).

Wody powierzchniowe. Prawie wszystkie wody powierzchniowe Polski (99% próbek) zawierają chrom w ilości nieprzekraczającej 10 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Na Dolnym Śląsku anomalne zawartości chromu w wodach mają związek z występowaniem skał zasadowych. W potoku Trująca koło Złotego Stoku notowano 4004 i 10 801 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ chromu.

Zawartość chromu w wodach często jest związana z odprowadzaniem ścieków z hut. W pobliżu huty Siechnice koncentracje chromu osiągają 1250 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (Sławski i in., 1989), a szkodliwe działanie tego pierwiastka na organizmy żywe wzmagają zasadowy odczyn wód stabilizujący chromiany (w procesach piecowych używany jest CaO).

Na Górnym Śląsku bardzo silną anomalię chromu stwierdzono w wodach potoku Kozi Bród koło stacji kolejowej Jaworzno-Szczakowa. Występuje tu maksymalne stężenie 4445 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Mniej rozległą anomalię wykryto na południe od Alwerni, a anomalie te pokrywają się z anomaliami chromu w osadach i w glebach.

Anomalie chromu zanotowano też w okolicach Częstochowy w zlewni Warty, Radomia w zlewni Radomki i na północ od Łodzi w zlewni Bzury. Zaznaczają się w tych samych obszarach, gdzie występują rozległe anomalie chromu w osadach i pochodzą z tych samych źródeł. Inne, mniej wyraźne anomalie, wymagają bliższego rozpoznania. Jednym ze źródeł antropogenicznego zanieczyszczenia wód powierzchniowych chromem są składowiska odpadów paleniskowych zawierające materiały ogniotrwałe. W rejonie takiego składowiska cementowni w Rejowcu stężenie chromu w odciekach wynosiło 840–1560 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (Smuszkiewicz, Jaworski, 1991). W Wielkopolsce zanieczyszczenie wód chromem w niektórych obszarach może pochodzić ze spływów powierzchniowych z gleb nawożonych osadami ściekowymi.

Cu MIEDŹ

Gleby. Miedź należy do pierwiastków rozpowszechnionych w przyrodzie i niezbędnych do funkcjonowania organizmów żywych. Zarówno niedobór, jak i nadmiar miedzi w pożywieniu wywołują zaburzenia w funkcjonowaniu organizmów roślinnych i zwierzęcych.

Całkowita zawartość miedzi w glebach niezanieczyszczonych w różnych krajach mieści się w granicach 1–140 mg/kg (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). W glebach Litwy zawartość miedzi wynosi od 0,4 do 70,8 mg/kg (Kadūnas i in., 1999). Wyższe stężenia, od 2,5 do 570 mg/kg Cu, stwierdzono w glebach Saksonii (Rank i in., 1999), w Słowacji zakres zawartości miedzi wynosi <1–22 360 mg/kg, a wartość mediany –17 mg/kg (Čurlík, Šefčík, 1999).

W glebach Polski zawartości miedzi są niewielkie (najczęściej mieszczą się w granicach 3–10 mg/kg) i znaczne obszary kraju charakteryzuje niedobór tego pierwiastka w stosunku do potrzeb organizmów roślinnych. Tło geochemiczne, wyrażone jako wartość mediany, wynosi 5 mg/kg. Podobne ilości miedzi w glebach użytków rolnych Polski, średnio 6,5 mg/kg (przy mocniejszym rozkładzie chemicznym próbek), wykazały badania Terelaka i in. (1997) oraz Czarnowskiej i Gworek (1987).

Wyraźnie zaznacza się regionalne zróżnicowanie zawartości tego pierwiastka powodowane odmiennością skał macierzystych. Bogatsze w miedź (10–25 mg/kg) są gliniaste gleby Polski południowej, kontrastujące z uboższymi, piaszczystymi glebami pozostałej części kraju. Wśród tych ostatnich zwiększonymi zawartościami miedzi (>10 mg/kg) wyróżniają się mady delty Wisły (Żuławy). Na Wyżynie Lubelskiej zwiększeniem zawartości miedzi charakteryzują się gleby rozwinięte na utworach kredowych (rędziny węglanowe) i młodszych lessach.

Lokalne anomalie (>15 mg/kg miedzi), przypuszczalnie pochodzenia antropogenicznego, zanotowano w kilku rejonach na Niżu Polskim w glebach rozwiniętych na utworach glacialnych najmłodszego zlodowacenia. Maksymalne zawartości miedzi w niektórych miejscach na Kujawach i na Mazowszu osiągają 80–100 mg/kg, co być może wiąże się z zabiegami agrotechnicznymi (stosowanie środków ochrony roślin, nawożenie osadami ściekowymi).

Na Dolnym Śląsku podstawowym czynnikiem zanieczyszczającym gleby jest górnictwo i hutnictwo rud miedzi, zarówno w Sudetach (złoża niecki północnosudeckiej), jak i w Legnicko-Głogowskim Okręgu Miedziowym (LGOM). Najsilniejsze anomalie występują w pobliżu hut miedzi w Legnicy (do 3490 mg/kg) i Głogowie (do 6401 mg/kg). Według badań Drozda i in. (1984) w glebach bezpośrednio przylegających do huty w Legnicy koncentracje miedzi osiągają nawet 16 400 mg/kg, a we frakcji ilastej gleb z rejonu huty Głogów do 7875 mg/kg (Borkowski i in., 1991).

Mniejszy wpływ na zanieczyszczenia gleb ma górnictwo. W okolicach Lubina największa zawartość miedzi wynosi 101 mg/kg, a w okolicach Polkowic – 696 mg/kg.

Na Górnym Śląsku wyraźne anomalie zlokalizowane są w pobliżu dawnych i współczesnych zakładów hutnictwa metali, w pasie od Zabrze do Szopienic. Maksymalną zawartość (805 mg/kg), związaną prawdopodobnie z działalnością zakładów chemicznych, stwierdzono w Tarnowskich Górach. Anomalie zaznaczają się też koło Trzebini (produkcja zakładów metalurgicznych) i koło Oświęcimia. Według obserwacji Trafas i in. (1990) procesy hutnictwa rud Zn–Pb nie wpływają na kumulację miedzi w glebach. W bezpośrednim sąsiedztwie ZGH Bolesław autorzy ci wykryli zawartości miedzi nieprzekraczające 40 mg/kg. Odmienny pogląd reprezentuje Lorek (1993). Według tej autorki zawartość miedzi w pobliżu huty cynku wzrosła w ciągu 11 lat od 20 do 36 mg/kg, zaś obok dawnej huty Katowice – od 3 do 37 mg/kg

Wyraźnym czynnikiem wzrostu miedzi w glebach są aglomeracje miejskie i związany z nimi przemysł oraz nasilenie komunikacji samochodowej. Koncentracje miedzi w glebach miejskich stwierdzono lokalnie na obszarze Wrocławia (do 612 mg/kg), Warszawy (do 427 mg/kg), Szczecina (do 205 mg/kg) i Krakowa (do 83 mg/kg). Dla porównania warto przytoczyć wyniki badań gleb dotyczące aglomeracji Hamburga (Lux, 1993). W powierzchniowej warstwie gleb (0–5 cm) autor ten stwierdzał miedź w ilościach <2–3688 mg/kg (średnio 103 mg/kg). Na wzbogacenie w miedź gleb miejskich wpływa intensywny ruch kołowy. Badania Czerwińskiego (1987) wskazują, że zawartość miedzi osiąga 67 mg/kg tuż przy brzegu szosy o dużym nasileniu ruchu i spada do 17 mg/kg w odległości 300 m.

Osady. Zróżnicowanie zawartości miedzi w osadach jest znacznie większe niż w glebach. Na naturalnie zróżnicowane tło, zależne od ilości pochodzącej ze spływu powierzchniowego i wynikające z budowy geologicznej, nałożone są liczne anomalie, głównie antropogeniczne.

Na Niżu Polskim zawartość miedzi w osadach rzecznych i strumieniowych najczęściej wynosi od 3 do 15 mg/kg, a w południowej prowincji geochemicznej – od 10 do 30 mg/kg.

Na Dolnym Śląsku głównym źródłem miedzi jest górnictwo i hutnictwo jej rud, zarówno współczesne (LGOM), jak i historyczne (w depresji północnosudeckiej). Stopień zanieczyszczeń miedzią pochodzącą z zakładów hutniczych obrazują maksymalne zawartości zaobserwowane w drobnym cieku w górnej zlewni Czarnej Wody (dopływ Kaczawy) koło huty Legnica (15 460 mg/kg) i w aluwium Rzychowskiej Strugi (dopływ Odry) koło huty Głogów (1639 mg/kg). Na powstawanie anomalii równie silny wpływ ma górnictwo, jak i wzbogacanie rud miedzi. W rejonie Polkowic, koło zakładu górniczego i osadnika poflotacyjnego Żelazny Most, zawartość maksymalna w osadzie cieku wynosi 5598 mg/kg miedzi. W aluwium Zimnicy (dopływ Odry) koło kopalni Lubin zanotowano 1664 mg/kg, a w aluwium potoku Mały Bóbr (dopływ Bobru) w pobliżu kopalni

Konrad (Iwiny k. Lwówka Śląskiego) – 1029 mg/kg miedzi. Anomalie w granicach kilkuset mg/kg zanotowane w Sudetach w okolicy Jeleniej Góry, Wałbrzycha i Świdnicy mają charakter geologiczny.

Na Górnym Śląsku wyróżnia się szeroki pas anomalii przebiegający od Tarnowskich Gór poprzez najsilniej zurbanizowaną część regionu do Olkusza i Bolesławia. Maksymalne zawartości miedzi występują w aluwiach Bytomki (śr. 125 mg/kg) i Stoły (śr. 216 mg/kg) w zlewni Odry oraz Chechła (śr. 197 mg/kg) w zlewni Wisły. Skażenie miedzią osadów ma swoje źródło głównie w ściekach przemysłowych (hutnictwo, przemysł farbiarski, farmaceutyczny, środki ochrony roślin), komunalnych, spalaniu węgla i w nasilonym ruchu samochodowym. Monitoring aluwiów wykazał w kilku większych rzekach tego rejonu średnie zawartości miedzi od 54 do 84 mg/kg (Bojakowska, Sokołowska, 1994).

Antropogeniczne anomalie miedzi w osadach występują też w centralnej Polsce. Do najsilniej zanieczyszczonych należą osady w zlewni Utraty (dopływ Bzury) między Sochaczewem a Warszawą, gdzie zawartości niekiedy przekraczają 2000 mg/kg. W okolicach innych aglomeracji miejsko-przemysłowych zawartości miedzi osiągają znaczne koncentracje: do 481 mg/kg w okolicach Łodzi, 969 mg/kg koło Krakowa, 722 mg/kg na południe od Rzeszowa i 573 mg/kg w pobliżu elektrowni Kozienice. Miedź pochodzi z odpadów przemysłu elektrotechnicznego, gumowego, farbiarskiego i farmaceutycznego.

Wody powierzchniowe. Średnia zawartość miedzi w wodach lądowych świata określana jest na $30 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (Freedman, 1989).

W wodach Polski tło miedzi waha się w granicach $<5\text{--}20 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, a w przeważającej części wód zawartość tego pierwiastka nie przekracza $7 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Zawartości $7\text{--}20 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ grupują się w wodach południowo-zachodniej części kraju, głównie w zlewniach Kaczawy, Bobru i Ślęży. Miedź pochodzi prawdopodobnie ze źródeł naturalnych, a wzbogacenia powoduje penetracja skał zasadowych, zasobnych w ten pierwiastek, przez wody opadowe.

Naturalnie wzbogacone w miedź wody zanotowano w ciekach drenujących lessy Wyżyny Lubelskiej ($7\text{--}20 \mu\text{g}/\text{dm}^3$).

W wodach z obszarów górnictwa i hutnictwa miedzi jej maksymalne zawartości nie przekraczają $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (oprócz jednej próbki z potoku Czarna Woda koło huty Legnica, gdzie zanotowano $171 \mu\text{g}/\text{dm}^3$). Wody Odry poniżej zrzutu wód kopalnianych z LGOM wykazują stężenie około $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ miedzi (Łanowy i in., 1989). Generalnie można uznać, że wody powierzchniowe rejonu eksploatacji i hutnictwa miedzi w Polsce są mało zanieczyszczone tym pierwiastkiem w porównaniu z innymi obszarami wydobywania rud miedzi na świecie. W rejonie kopalni eksploatują-

cych wulkanogeniczne rudy Cu–Zn w Kanadzie koncentracja miedzi w wodach jest często powyżej 20 000 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, a maksymalnie osiąga 43 950 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (Percival i in., 1992).

Interpretacja rozmieszczenia miedzi w wodach powierzchniowych w wielu lokalizacjach jest bardzo trudna i bez szczegółowych badań trudno określić przyczynę skażeń. Bardzo zanieczyszczone są niekiedy małe zbiorniki lub cieki w okolicach, gdzie brak wyraźnych źródeł zanieczyszczeń (poza rolnictwem).

Fe ŻELAZO

Gleby. Zróżnicowanie zawartości żelaza jest bardzo charakterystyczne. Gleby Polski północnej, których zasięg pokrywa się w znacznym stopniu z występowaniem glacialnych utworów najmłodszego zlodowacenia, zawierają ten pierwiastek w ilości 0,50–1,00%. Wzbogacone w żelazo (>1,00%) są gleby aluwialne Żuław. Badania Gworek (1985) wskazują, że większe zawartości żelaza (średnio 1,60%) wykazują gleby wytworzone na najmłodszych utworach lodowcowych, zaś gleby na glinach starszych charakteryzuje średnia zawartość 1,40%. Koncentracje żelaza powyżej 4–5% wiążą się z występowaniem na Niżu Polskim aluwialnych gleb darniowych w niewielkich płatach. Podobne zawartości, dochodzące do 4% żelaza, występują również lokalnie w glebach aluwialnych doliny Odry (Laskowski, Szozda, 1985).

W południowej prowincji geochemicznej występują gleby bogate w żelazo (>1,00%). W Sudetach gleby bogate w żelazo (>2%) utworzyły się na zasadowych skałach metamorficznych i magmowych. W Karpatach obfitość tego pierwiastka można wiązać z występowaniem wkładek skał żelazistych (syderytów), eksploatowanych jako rudy żelaza w końcu XIX w. (Osika, 1987).

Osady. Przeciętna zawartość żelaza w osadach wynosi 0,75%. Sposób jego rozmieszczenia jest limitowany głównie czynnikami geologicznymi, a więc zasobnością w żelazo skał podłoża i występowaniem rud darniowych na Niżu Polskim. W północnej prowincji geochemicznej osady zawierają najczęściej 0,50–1,00% żelaza, a na południu jego zawartość wzrasta do 1,00–2,00%.

Wyraźnie anomalne koncentracje (>4,00% żelaza) w osadach na Dolnym Śląsku (na północ od Zgorzelca i koło Opola), w okolicach Częstochowy, w Górach Świętokrzyskich i ich obrzeżeniu być może są związane z występowaniem i eksploatacją w przeszłości osadowych złóż żelaza (Osika, 1987).

Antropogeniczne pochodzenie można przypisać anomaliiom w delcie Wisły i w rejonie ujścia Odry. Zwiększone zawartości (do 7,70% żelaza) w madach Zalewu Szczecińskiego potwierdzają Chudecki i Niedźwiecki (1987), motywując je obfitością części spławialnych w badanych utworach.

Wody powierzchniowe. Większość wód powierzchniowych Polski zawiera żelazo w ilości ≤ 1 mg/dm³. Większe stężenia tego pierwiastka występują w południowo-zachodniej Polsce, w zlewni Odry. Spośród większych rzek największe średnie zawartości wykazują: Kłodnica – Kanał Gliwicki (2,45 mg/dm³), Mała Panew (1,78 mg/dm³), Widawa (1,31 mg/dm³), Barycz (1,84 mg/dm³), Nysa Łużycka (1,03 mg/dm³) i Prosna (1,16 mg/dm³) w zlewni Odry oraz Przemsza i Czarna Przemsza (1,07 mg/dm³), Brynica (1,01 mg/dm³), Biała Przemsza (1,04 mg/dm³) w zlewni Wisły. Najmniejsze zawartości żelaza stwierdzono w wodach jezior (średnio 0,18 mg/dm³).

Na Górnym Śląsku bardzo duże koncentracje żelaza występują w obszarach złóż węgla kamiennego i zrzutów wód kopalnianych (Lis, Pasieczna, 1995a). Potwierdzeniem przypuszczenia, że w znacznym stopniu na zanieczyszczenia wód powierzchniowych wpływają wody z kopalń węgla kamiennego, są wysokie zawartości żelaza w wodach takich rzek, jak Gostynia, Pszczyńska i górna Wisła.

Hg RTEĆ

Gleby. Przeciętne zawartości rtęci w glebach nie przekraczają 0,05 mg/kg. Są porównywalne ze średnią zawartością rtęci w glebach świata, określaną na 0,06 mg/kg (Freedman, 1989). Regionalne zwiększenia tła geochemicznego (0,06–0,10 mg/kg) występują między dolinami Wisły i Sanu, na Żuławach i w rejonach mineralizacji rtęciowej w skałach podłoża w Sudetach. Zawartości o charakterze lokalnych anomalii geochemicznych na Niżu Polskim (w rejonie Szczecina, Gorzowa Wielkopolskiego, Włocławka, Białej Podlaskiej, Częstochowy, Mielca) związane są z działalnością różnych gałęzi przemysłu i spalaniem paliw kopalnych. Poważnym źródłem zanieczyszczeń jest przemysł włókienniczy (stosujący rtęć jako katalizator w produkcji włókien sztucznych), chemiczny, maszynowy i elektrotechniczny.

Zawartości o charakterze anomalii geochemicznych ($>0,10$ mg/kg) występują w okolicy Wałbrzycha na Dolnym Śląsku, gdzie znane są wystąpienia minerałów rtęci – cynobru i metacynobarytu (Huysen, 1863; Petrascheck, 1933; Kwiecińska, 1967) w pokładach węgla.

Na Górnym Śląsku zawartości rtęci $>0,15$ mg/kg stwierdzono w glebach miejskich na obszarze Bytomia, Chorzowa, Katowic, Siemianowic, Świętochłowic, Rudy Śląskiej i Zabrze oraz Myszkowa, Mrzygłodu i Poręby. Generalnie zawartość rtęci w glebach miejskich jest od dwóch do czterech razy większa niż na przyległych terenach w otoczeniu miast. Źródła anomalii rtęci w tych rejonach można upatrywać głównie w rozpraszaniu emisji ze spalania dużych ilości węgla w elektrowniach i elektrociepłowniach. Ocena zanieczyszczenia rtęcią Europy wskazuje, że 69% tego metalu w środowisku pochodzi ze spalania paliw (Szpadt, red., 1994).

Maksymalne zawartości rtęci (do 7,55 mg/kg) występują na niewielkim obszarze Jaworzna.

Anomalię stwierdzono w dolinie potoku Wąwolnica, gdzie silnie zanieczyszczone gleby występują na obszarze terenów fabrycznych i Centralnego Składowiska Odpadów Zakładów Chemicznych Organika-Azot, które od ponad 60 lat są producentem chemicznych środków ochrony roślin. Po drugiej wojnie światowej w procesach produkcyjnych tych zakładów stosowano metodę elektrolizy rtęciowej (Proksa, 2008) i produkowano środki ochrony roślin, zawierające między innymi rtęć, arsen i związki chloroorganiczne.

Anomalie zanotowano też w glebach Wrocławia (6,60 mg/kg), Łodzi (5,82 mg/kg), Gdańska (5,50 mg/kg), Tarnowa (3,76 mg/kg) i Legnicy (5,13 mg/kg).

Bliższego wyjaśnienia wymaga wystąpienie dość rozległej anomalii w zlewni górnej Pilicy. Szczegółowe badania gleb miejskich wykazały maksymalne stężenia 10,78 mg/kg w Warszawie (Lis, 1992) i 1,38 mg/kg w Krakowie (Lis, Pasieczna, 1995c).

Osady. W większości badanych osadów (w 75%) zawartość rtęci jest mniejsza od 0,07 mg/kg. Wzbogacenia (>0,15 mg/kg) mają zwykle wyraźny charakter zanieczyszczeń antropogenicznych związanych z działalnością przemysłową, a zwłaszcza z górnictwem węgla i jego spalaniem, produkcją sody i chloru, hutnictwem metali, wytwarzaniem farb, lamp, baterii, amunicji oraz fungicydów.

Źródłem zanieczyszczeń osadów jest przemysł włókienniczy, stosujący rtęć jako katalizator w produkcji włókien sztucznych. Z tym przemysłem wiążą się rozległe anomalie w obszarze aglomeracji łódzkiej (Łódź, Pabianice, Zgierz, Poddębice) w zlewni Bzury i Neru. Koncentracje rtęci często przekraczają tu 1 mg/kg, osiągając wartość maksymalną 7,75 mg/kg w aluwium Neru na północ od Pabianic. Z tym samym źródłem rtęci wiążą się również anomalie w zlewni Bzury w okolicy Żyrardowa z maksymalną zawartością 2,82 mg/kg w aluviach Pisi Gogoliny, w zlewni Narwi w okolicach Białegostoku (zakłady włókiennicze Fasty), gdzie aluwia Supraśli zawierają do 1,69 mg/kg rtęci, i w zlewni Bystrzycy na Dolnym Śląsku koło Dzierżoniowa (do 1,77 mg/kg w aluviach Piławy).

Zanieczyszczenie osadów rtęcią wiąże się też ze zrzutami do rzek ścieków przemysłu maszynowego i elektronicznego. Do tej kategorii można zaliczyć anomalie w okolicach Warszawy (do 6,73 mg/kg w Falenicy) i Radomska (do 5,66 mg/kg).

Na Górnym Śląsku zwiększone zawartości rtęci (>0,15 mg/kg) obserwuje się w szerokim pasie od Gliwic na północnym zachodzie do Oświęcimia na południowym wschodzie, w zlewni górnej Stoły w rejonie Tarnowskich Gór i Miasteczka Śląskiego oraz w zlewni górnej Warty i Białej Przemszy. Maksymalne stężenie rtęci (10,50 mg/kg) zanotowano w osadzie niewielkiej sadzawki w zlewni Bytomki. Osady silnie zanieczyszczone występują też w drobnych ciekach koło bazy transportu kolejowego i licznych hałd w Koszutce (Katowice), koło Jaworzna, obok zakładów

chemicznych w Oświęcimiu oraz w Murckach. Aluwia większych rzek i strumieni nie wyróżniają się specjalnie pod względem zawartości rtęci, oprócz aluwii Bytomki, gdzie średnie zawartości osiągają prawie 1 mg/kg.

Dość równomierny rozkład stężeń rtęci w osadach różnych rodzajów zbiorników wodnych na Górnym Śląsku wskazuje, że pochodzi ona w większości z opadu pyłów i emisji gazowych związanych ze spalaniem węgla, w przeciwieństwie do źródeł innych pierwiastków, których zwiększone koncentracje związane są głównie ze zrzutami wód kopalnianych (kadm, ołów i cynk z kopalń rud Zn–Pb; bor, potas, lit i sód z kopalń węgla).

Lokalne maksima stężeń mogą być związane z działalnością przemysłu chemicznego (Oświęcim, Jaworzno). Anomalia w Murckach wymaga dodatkowych badań w celu wyjaśnienia jej genezy. Część rtęci jest odprowadzana do aluwii Odry i Wisły. Aluwia Wisły w okolicach Krakowa osiągają niekiedy do 2,15 mg/kg rtęci.

Na Dolnym Śląsku, obok wspomnianej już anomalii w okolicach Dzierżoniowa k. Świdnicy, w rejonie Wałbrzycha występuje anomalia (z maksimami 1,72 mg/kg koło Sobięcina i 1,38 mg/kg koło Boguszowa), która może mieć zarówno charakter antropogeniczny (spalanie węgla, wody kopalniane), jak i naturalny, gdyż w okolicach tych miejscowości znane są wystąpienia cynobru w żyłach barytowych w pokładach węgla (Petrascheck, 1933; Kwiecińska, 1961). Wzbogacenie w rtęć (0,63–0,97 mg/kg) zanotowano też w aluviach Bystrzycy Dusznickiej w Polanicy k. Kłodzka.

Bliższego określenia wymaga anomalia w zlewni dolnej Baryczy w aluviach potoków Krzycki Rów (do 2,38 mg/kg) i Kanał Polski (do 9,07 mg/kg). Anomalia występuje po prawej stronie Odry na północ i wschód od huty miedzi Głogów. Skoncentrowanie rtęci (do 3,58 mg/kg) zanotowano też w zlewni Odry, w bezpośrednim sąsiedztwie huty miedzi w Legnicy. Potencjalnym źródłem zanieczyszczeń w tym rejonie mogą być odpady pogórnice. Strefa rud miedzi o zawartości do kilkuset mg/kg rtęci została stwierdzona na powierzchni około 10 km² na obszarze pól górniczych Lubin i Polkowice oraz w kopalni Rudna (Banaś i in., 1980).

Spośród aluwii dużych rzek największym zanieczyszczeniem wyróżniają się aluwia Odry, głównie na odcinku od Wrocławia do ujścia Warty, na którym zanotowano 8 miejsc z zawartościami powyżej 1 mg/kg (maks. 2,49 mg/kg).

K POTAS

Wody powierzchniowe. Przeciętna zawartość potasu (wyrażona wartością mediany) wynosi 5 mg/dm³, ale jego stężenia są bardzo zróżnicowane w wodach różnych regionów kraju oraz zależne od rodzaju i wielkości zbiorników wodnych. Zmienność zawartości potasu związana z rodza-

jem zbiorników wskazuje na wyraźne powiązanie ze spływem powierzchniowym, prowadzącym do wzbogacenia w ten pierwiastek drobnych cieków. W przypadku małych zbiorników bezodpływowych dodatkowym czynnikiem może być wzbogacenie w wyniku parowania. Mniejsza ilość potasu w wodach rzek i większych strumieni może być spowodowana jego zdolnością łatwego wiązania w formie sorpcyjnej (głównie w minerałach ilastych) i transport w postaci fazy stałej.

Wzbogacenie w potas wód Wisły i Odry (szczególnie w górnych odcinkach) jest związane ze zrzutami wód kopalnianych z GZW i DZW.

W mniejszych strumieniach i ciekach wody wzbogacone w potas występują głównie w zachodniej i południowo-zachodniej Polsce, najczęściej na terenach o wysokiej kulturze rolnej, gdzie ma miejsce intensywne nawożenie potasowe (Przedgórze Sudeckie, Nizina Wrocławska, Wielkopolska). Na koncentrację potasu w okolicach Inowrocławia mogą mieć wpływ również zrzuty wód z kopalń soli. Natomiast wody rzek Przymorza większe zawartości potasu zawdzięczają wpływowi wód morskich Bałtyku.

Na Górnym Śląsku czynnikiem decydującym o zawartości potasu w wodach powierzchniowych jest górnictwo węgla kamiennego poprzez zrzuty solanek do rzek. W wodach utworów paleozoicznych tego rejonu koncentracja potasu przekracza zwykle 350 mg/dm^3 (Płochniewski, Bidińska, 1970). Według tych autorów maksymalne zawartości potasu w solankach mogą dochodzić nawet do $15\,500 \text{ mg/dm}^3$. W świetle cytowanych danych można przypuszczać, że w tym regionie tylko niewielka część potasu w wodach powierzchniowych może pochodzić z zanieczyszczeń rolniczych i przemysłowych, a jego podstawowym źródłem są solanki. Najbardziej zanieczyszczone potasem są wody Gostyni, Mlecznej (zlewnia Wisły) i Wisły oraz Bierawki, Bytomki, Kłodnicy, Rokitnicy i Rudy (zlewnia Odry). Małe ciek i sadzawki zwykle zawierają wody niezanieczyszczone potasem.

Li LIT

Wody powierzchniowe. Tło geochemiczne litu nie zostało wyznaczone z powodu zbyt małej czułości ($0,02 \text{ mg/dm}^3$) zastosowanej metodyki analitycznej. W 96% badanych wód zawartość litu była mniejsza od tej granicy oznaczalności.

Wzbogacenia w lit ($>0,03 \text{ mg/dm}^3$) mają pochodzenie antropogeniczne. Najbardziej istotna anomalia (pow. $0,04 \text{ mg/dm}^3$) występuje na Górnym Śląsku, gdzie zawartości maksymalne w niektórych wodach osiągają $2,78 \text{ mg/dm}^3$. Jak wykazały wcześniejsze badania (Lis, Pasieczna, 1995a), źródłem litu są zrzuty wód kopalnianych górnictwa węglowego. Najbogatsze w lit są wody Bierawki (do $0,63 \text{ mg/dm}^3$), Bytomki (do $0,15 \text{ mg/dm}^3$), Kłodnicy (do $0,24 \text{ mg/dm}^3$) i Rokitnicy (do $1,05 \text{ mg/dm}^3$) w zlewni Odry oraz Bobrka i Gostyni (do $0,67 \text{ mg/dm}^3$) w zlewni Wisły. Mniejsze

zawartości litu obserwuje się w rejonach kopalń niezrzucających solanek, na przykład w rejonie Mikołowa, Sosnowca i Jaworzna.

Na Dolnym Śląsku wyraźnie zaznacza się wpływ górnictwa węglowego w Wałbrzychu i w okolicach Nowej Rudy. Złoża wałbrzyskie zanieczyszczają wody Pelcznicy (do $0,19 \text{ mg/dm}^3$ litu), a następnie wody Strzegomki (do $0,10 \text{ mg/dm}^3$). W okolicy Nowej Rudy wody wzbogacone w lit niesie Ścinawka (do $0,19 \text{ mg/dm}^3$), lewy dopływ Nysy Kłodzkiej. Górnictwo miedzi ma mniejszy wpływ na zanieczyszczenia wód litem. Jedynie koło Polkowic zaznacza się niewielka anomalia w drobnych, bezodpływowych zbiornikach (do $0,32 \text{ mg/dm}^3$).

Wody kopalniane odprowadzane z GZW przyczyniają się do wzbogacenia w lit wód Wisły i Odry, szczególnie w ich górnych odcinkach. W wodach Wisły w rejonie Krakowa zawartość litu osiąga $0,14 \text{ mg/dm}^3$.

Do wzrostu zawartości tego pierwiastka w wodach prowadzi również spalanie węgla w zakładach energetycznych. W ich najbliższym sąsiedztwie drobne ciekły zawierają znaczne ilości litu – do $0,92 \text{ mg/dm}^3$ koło Połańca i do $0,31 \text{ mg/dm}^3$ w okolicy Kozienic.

Innym źródłem litu są skały gipsowe i związane z nimi złoża siarki rodzimej. Niewielka anomalia ($0,09 \text{ mg/dm}^3$) występuje w strumieniu Iwisa przepływającym w pobliżu kopalni odkrywkowej gipsu Niwnice (koło Lwówka Śląskiego) na Dolnym Śląsku. Zanieczyszczone litem (do $0,50 \text{ mg/dm}^3$) są też wody potoku Trześniówka, odprowadzającego wody z rejonu kopalni siarki i zakładu przerobczego w Grzybowie, oraz drobne ciekły na terenie byłej kopalni siarki Piaseczno.

Wzbogacenia w lit niektórych wód w ciekach Podkarpacia mogą być związane z górnictwem gazu ziemnego (odprowadzaniem wód złożowych), a w okolicach Inowrocławia – z górnictwem soli kamiennej.

W wodach Kanału Wieprz–Krzna wzrost koncentracji litu odzwierciedla wpływ zrzutu wód kopalnianych z LZW.

W rejonie Zalewu Szczecińskiego i na Żuławach wody koncentrują lit na skutek wpływu słonych wód Bałtyku.

Mg MAGNEZ

Gleby. Zróżnicowanie zawartości magnezu jest zależne od zmienności chemizmu skał podłoża. W północnej prowincji geochemicznej jego zawartość waha się w granicach $<0,01$ – $0,12\%$, a nieco większa ($0,10$ – $0,20\%$) jest w glebach rozwiniętych na utworach glacialnych najmłodszego zlodowacenia w północno-wschodniej części kraju.

W prowincji południowej charakterystyczne są zawartości $>0,12\%$, a w niektórych rejonach $>0,30\%$ magnezu.

W Sudetach wzbogacenie gleb związane jest z bogatymi w magnez skałami podłoża we wschodniej, metamorficznej osłonie masywu granitowego Karkonoszy i w Górach Kaczawskich (Teisseyre, 1961, 1973; Narębski, 1964). Z występowaniem skał ultrazasadowych i zasadowych wiąże się obfitość magnezu w otoczeniu kry gnejsowej Gór Sowich (Dziedzic, 1989; Gunia, 1992) i w okolicach Złotego Stoku (Kowalski, 1966; Muszer, 1995).

Na Górnym Śląsku największe zawartości tego pierwiastka (0,80–1,60%) notowano w glebach rozwiniętych na utworach węglanowych, zaś zwiększenie zawartości magnezu w glebach miejskich aglomeracji górnośląskiej należy wiązać z czynnikiem antropogenicznym. Wzbogacenie gleb miejskich (z trawników, parków, ogródków działkowych, ugorów) jest tu prawie dwukrotne w stosunku do gleb pól uprawnych. Obfitym źródłem magnezu są prawdopodobnie opady pyłów przemysłowych (głównie ze spalania węgla). W okręgu przemysłowym Katowic opad w postaci pyłów dostarcza około 9,4 kg Mg/ha/rok (Lorek, 1993).

Ilość magnezu w glebach zależna jest też od sposobu ich użytkowania. W glebach użytkowanych rolniczo wynosi średnio 0,07%, zaś szczególnie ubogie są gleby leśne (średnio 0,02%).

Osady. Regionalne zróżnicowanie zawartości magnezu w osadach jest podobne do jego rozmieszczenia w glebach i związane głównie z budową geologiczną. Na podkreślenie zasługuje bardziej wyrazisty obraz kartograficzny. Tło geochemiczne magnezu waha się od <0,01% do 0,50%. Bardzo wyraźnym wzbogaceniem (>0,50%) odznaczają się osady cieków w Karpatach, części Górnego Śląska oraz w niektórych partiach Sudetów. We wszystkich przypadkach źródłem magnezu są wietrzejące skały bogate w ten pierwiastek.

Zasobność w magnez osadów Wyżyny Sandomierskiej i Wyżyny Lubelskiej można wiązać z rozmywaniem lessów, dla których źródłem materiału detrytycznego mogły być wietrzejące masywy skał maficznych. Przykładem są osady Zalewu Zemborzyckiego (na Bystrzycy Lubelskiej) gdzie zawartość całkowitego magnezu waha się w granicach 0,30–2,11% (Miształ, Smal, 1980).

Wody powierzchniowe. Regionalne zróżnicowanie zawartości magnezu w wodach powierzchniowych różni się znacznie od rozmieszczenia tego pierwiastka w glebach i osadach. Zawartość średnia magnezu w badanych wodach krajowych wynosi 11,6 mg/dm³.

Na zwartych obszarach większe zawartości (>20 mg/dm³) występują w Wielkopolsce oraz na przedgórzu Sudetów, a więc w regionach o wysokiej kulturze rolniczej. Być może magnez pochodzi ze spływów, których źródłem są wieloletnie zabiegi agrotechniczne (wapnowanie gleb, nawozy magnezowe). Wzbogacone w magnez są też wody zbiorników i cieków na Kujawach w Polsce północno-wschodniej.

Na Dolnym Śląsku stężenia magnezu >50 mg/dm³ występują w dorzeczach Kaczawy, Bystrzycy i Ślęzy, drenujących skały zasadowe bogate w ten pierwiastek.

Decydującym czynnikiem powstawania anomalnych stężeń magnezu ($>50 \text{ mg/dm}^3$) w wodach Górnego Śląska są zrzuty wód z kopalń węgla kamiennego. Wody podziemne na tym terenie zawierają $300\text{--}1000 \text{ mg/dm}^3$ magnezu, a w niektórych solankach karbońskich jego stężenie dochodzi do 4000 mg/dm^3 (Płochniewski, Ważny, 1971). Wpływ zrzutów wód kopalnianych na ilość magnezu zaznacza się bardzo wyraźnie w wodach Wisły i Odry, szczególnie w ich górnych biegach.

Wpływ wód morskich na stężenie magnezu (często $>30 \text{ mg/dm}^3$) zaznacza się w wodach odcinków ujściowych rzek wzdłuż całego wybrzeża Bałtyku – od Szczecina do Zalewu Wiślanego.

Mn MANGAN

Gleby. Zawartości manganu w północnej prowincji geochemicznej Polski zwykle nie przekraczają 350 mg/kg . Nieliczne punktowe anomalie manganu na Nizinie Polskiej (w okolicach Kępna, Siedlec i Kielc) wymagają odpowiedniej weryfikacji. Zbliżoną zawartość naturalną manganu (320 mg/kg) dla gleb Polski środkowej i północnej podają Gworek (1985b) oraz Czarnowska i Gworek (1987), a zawartości najczęściej spotykane wahają się około 370 mg/kg (Czarnowska, 1989). Badania Czarnowskiej i in. (1992) dowodzą, że ilość manganu w glebach zależy wyraźnie od składu chemicznego skał macierzystych i nie wykazuje korelacji z pierwiastkami gromadzonymi pod wpływem czynników antropogenicznych (takimi jak cynk, miedź, ołów).

Większe zawartości ($>350 \text{ mg/kg}$) występują w prowincji południowej (w Karpatach, Sudetach oraz na Górnym Śląsku). W Sudetach gleby bogate w mangan związane są z występowaniem zasadowych skał magmowych obfitujących w mangan i żelazo (Góry Kaczawskie, wschodnia osłona masywu Karkonoszy, okolice Nowej Rudy, Kłodzka i Złotego Stoku).

Na Górnym Śląsku większymi zawartościami manganu ($>500 \text{ mg/kg}$) charakteryzują się niektóre gleby miejskie w trójkącie Strzybnica–Ruda Śląska–Będzin. Badania lokalne zawartości manganu w powierzchniowej warstwie gleby, prowadzone w latach 1977–1988 przez Lorek (1993) wokół huty żelaza Katowice i huty cynku w Miasteczku Śląskim, wykazały jego zawartość w zakresie $10\text{--}360 \text{ mg/kg}$.

Wzbogacenie w mangan gleb Karpat i Bieszczad wiąże się głównie z dziedziczeniem tego pierwiastka przez gleby ze skał podłoża (Maciaszek, 1983). W glebach powstałych na skałach łupkowych fliszu karpackiego autor ten stwierdzał mangan w ilości do 2360 mg/kg . W utworach fliszowych notowano również występowanie minerałów manganu – rodochrozytu, piroluzytu, psylo-melanu (Gucwa, Pelczar, 1986).

Dla manganu, podobnie jak dla wielu innych pierwiastków, cechą charakterystyczną są małe zawartości w glebach leśnych (śr. 71 mg/kg). Wyraźne jest zaś wzbogacenie w mangan uprawnych gleb gliniastych (śr. 303 mg/kg) w stosunku do gleb piaszczystych (śr. 182 mg/kg).

Osady. Zróżnicowanie zawartości manganu w osadach wodnych zależy przede wszystkim od rodzaju zbiornika wodnego. Aluwia niektórych dużych rzek zawierają mangan w ilościach dwukrotnie większych (śr. 400–450 mg/kg) niż aluwia i osady drobnych cieków (śr. 273) i małych zbiorników (śr. 170 mg/kg). Najmniejsze zawartości manganu występują w osadach przybrzeżnych jezior (śr. 75 mg/kg) i stawów rybnych (śr. 71 mg/kg). Na podkreślenie zasługuje nagromadzenie manganu w dużych zbiornikach wodnych. Jednym z nich jest Zalew Szczeciński, gdzie Chudecki i Niedźwiecki (1987) stwierdzili mangan w ilościach 100–2300 mg/kg. Przytoczone dane wskazują, że w koncentracji manganu źródła punktowe odgrywają większą rolę niż spływ powierzchniowy. Na gromadzenie manganu w osadach dużych rzek wpływają jego właściwości. Rozpuszczalne związki manganu szybko ulegają w wodzie wytrącaniu, przybierając postać zawiesiny koloidalnej. Transport na większe odległości odbywa się więc pod postacią koloidów lub uwodnionych tlenków, które mogą gromadzić się daleko od obszaru źródłowego.

W obrazie kartograficznym zwracają uwagę wyraźne wzbogacenia w mangan w zlewni górnej Odry i Wisły (>1500 mg/kg, a lokalnie >4000 mg/kg) oraz szereg anomalii o charakterze punktowym, wymagających bliższego rozpoznania.

Wody powierzchniowe. Ponad 50% badanych wód zawiera mangan w ilości >100 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Najmniejszymi zawartościami manganu (śr. 45 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$) charakteryzują się wody jezior. Wody mało zasobne w mangan występują głównie w Karpatach, Sudetach, Niece Nidziańskiej i Wyżynie Lubelskiej na południu kraju oraz na większości pojezierzy Pomorskiego i Mazurskiego.

Niewielkie zawartości manganu (<50 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$) w wodach Wyżyny Lubelskiej są zjawiskiem wieloletnim, o czym świadczą badania Kabaty-Pendias i Bolibrzucha (1979) wykonane w wodach zlewni Bystrej (okolice Nałęczowa). Zrzuty wód kopalnianych z lubelskich złóż węgla kamiennego zaznaczają się koncentracją manganu w wodach kanału Wieprz–Krzna (do 1600 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$). Potwierdzają to szczegółowe badania Jańca (1993), który stwierdzał mangan w ilościach 2700–3300 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ w wodach kanału, oddziałującego niekorzystnie na wody Pojezierza Łęczyńsko-Włodawskiego również ze względu na zwiększone koncentracje innych składników.

Bogate w mangan (często >300 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$) są wody przedgórze Sudetów, Podkarpacia, Wielkopolski i Górnego Śląska. Obfitość manganu w wodach cieków przedgórze Karpat koreluje z jego zasobnością w wodach gruntowych, w których koncentracje wahają się od 500 do 2500 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (Karwan, 1983).

Na Górnym Śląsku wody obfitujące w mangan ($>300 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) notowano głównie w obszarach złóż węgla kamiennego, a szczególnie w miejscach zrzutów wód kopalnianych. Podobne koncentracje manganu (śr. $248 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) w wodach Łaby, w rejonie kopalń węgla brunatnego, przytacza Vesely (1991).

Na SÓD

Wody powierzchniowe. Przeciętne zawartości sodu w wodach powierzchniowych mieszczą się w przedziale $<1-50 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Zawartości $>100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ występują na Górnym Śląsku, w części Kujaw oraz na niektórych odcinkach biegów Wisły i Odry. Ekstremalne stężenia sodu (do $5723 \text{ mg}/\text{dm}^3$) związane są głównie z górnictwem złóż węgla kamiennego oraz soli kamiennej.

Wisła i Odra w górnym biegu prowadzą wody obfitujące w sól i chlorki. Zanieczyszczenia sodem przemieszczają się w całym biegu rzek ze względu na bardzo dobrą rozpuszczalność chlorków. Dowodzi tego na przykład średnie zanieczyszczenie wód Wisły w przekroju Kraków, wynoszące $785 \text{ mg}/\text{dm}^3$ w 1993 r. (Cydzik red., 1994).

Na Górnym Śląsku w latach 1991–1992 z wodami kopalnianymi zrzucano do wód powierzchniowych ładunek około 2,9 mln ton soli jako ekwiwalent NaCl (Przeniosło, red., 1994). Eksploatacja coraz głębiej położonych pokładów wpływa na wzrost zasolenia, ponieważ mineralizacja wód karbońskich wzrasta z głębokością, wahając się od $1 \text{ g}/\text{dm}^3$ do $150 \text{ g}/\text{dm}^3$, a wody o zwiększonej mineralizacji ($>5 \text{ g}/\text{dm}^3$) reprezentują typ chlorkowy (Derdzińska, Pałys, 1970). Wody kopalniane pochodzące z głębszych pokładów przeważnie obfitują w chlorki sodu i potasu. Z poziomów płytszych odpompowuje się raczej wody zanieczyszczone siarczanami (Szymańska, 1990).

Wody kopalniane w decydujący sposób wpływają na mineralizację wód Wisły, przyjmującej prawie połowę zrzutów z kopalń śląskich. Z badań Gajowca i Rózkowskiego (1988) wynika, że wody Wisły na wysokości Goczałkowic (przed zrzutami wód kopalnianych) wykazują mineralizację $0,3 \text{ g}/\text{dm}^3$, a w przekroju Bieruń po wpływie solanek z kopalń mineralizacja wzrasta do $3,5 \text{ g}/\text{dm}^3$, zaś wody mają charakter sodowo-chlorkowy.

Do rzek najsilniej zanieczyszczonych sodem w zlewni Wisły należą: Gostynia (śr. $385 \text{ mg}/\text{dm}^3$) i jej dopływ Mleczna (śr. $325 \text{ mg}/\text{dm}^3$), a w zlewni Odry – Bierawka (śr. $517 \text{ mg}/\text{dm}^3$), Bytomka (śr. $472 \text{ mg}/\text{dm}^3$), Kłodnica (śr. $564 \text{ mg}/\text{dm}^3$) i Rokitnica (śr. $302 \text{ mg}/\text{dm}^3$).

Wpływ górnictwa węglowego w Zagłębiu Wałbrzyskim i Noworudzkim na zanieczyszczenia wód są znacznie mniejsze, choć zaznaczają się też bardzo wyraźnie, podobnie jak i zrzuty wód z kopalń miedzi LGOM.

Na Niżu Polskim anomalne zawartości sodu w wodach występują w obszarze złóż soli kamiennej, eksploatowanych w kilku kopalniach metodami górnictwa otworowego. W latach sześć-

dziesiątych XX w. w tym rejonie (Łęczyca) były też czynne kopalnie osadowych rud żelaza. Do najsilniej zanieczyszczonych rzek tego rejonu należą górne odcinki Bzury i Noteci. Z tej ostatniej zasolone wody wprowadzane są do Wisły przez Kanał Bydgoski.

Wpływ wód morskich zaznacza się zwiększoną zawartością sodu w wodach rzek Przymorza oraz wód delty Wisły.

Wody obfitujące w sód zanotowano też w rejonie dużych aglomeracji (Łodzi, Warszawy, Wrocławia).

Ni NIKIEL

Gleby. Przeciętna zawartość niklu w większości gleb nie przekracza 7 mg/kg. Dla gleb uprawnych Polski jego ilość określono na 7,4 mg/kg (Dudka, 1993). Nieco większe zawartości niklu (10–20 mg/kg) notuje się w glebach rozwiniętych na utworach glacialnych najmłodszego zlodowacenia w północno-wschodniej Polsce. Średnia zawartość niklu w glebach wytworzonych z najmłodszych glin lodowcowych wynosi 14 mg/kg, a na utworach starszych zlodowaceń – 12 mg/kg (Gworek, 1985).

Zawartości powyżej 7 mg/kg występują w południowej części kraju (Sudety, Karpaty) oraz w glebach aluwialnych delty Wisły. W Sudetach i Karpatach zawartości >20 mg/kg niklu obserwuje się w glebach na obszarach występowania skał zasobnych w ten pierwiastek (magmaowe i metamorficzne skały zasadowe oraz niektóre utwory fliszowe). Przykład szczególnej koncentracji niklu w glebach rozwiniętych na gabrach i amfibolitach masywu Ślęży przytacza Ciemniwska (1970). Zawartości niklu w glebach tego rejonu wahają się od 200 do 6000 mg/kg. W sudeckich skałach serpentynitowych zawartości niklu wynoszą 20–4000 mg/kg (Szumlas, 1963). W masywie serpentynitowym Szklar doszło nawet do powstania niewielkiego złoża niklu typu wietrzeniowego o zawartości niklu 0,5–1% (Spangenberg, Müller, 1949; Niškiewicz, 1963).

W niektórych glebach Wyżyny Lubelskiej rozwiniętych na skałach osadowych wieku kredowego i młodszych lessach Lubelszczyzny i Niziny Sandomierskiej nikiel występuje w ilościach przekraczających 10 mg/kg. Zwiększone zawartości niklu w rędzinach (śr. 21 mg/kg) odnotowują też Sapek i Skłodowski (1976).

Wzbogacenie w nikiel zaznacza się też w glebach aluwialnych w dolinie Wisły między Krakowem a Sandomierzem. Lokalnie jego zawartość przekracza 40 mg/kg, a źródłem są przypuszczalnie ścieki przemysłowe, głównie z hut żelaza w Krakowie, Stalowej Woli i Mielcu.

Osady. Rozkład zawartości niklu w osadach jest podobny do jego zmienności w glebach. Na Niżu Polskim tło niklu nie przekracza 10 mg/kg. Kilkuletni monitoring osadów rzecznych wykazał, że zawartość niklu w obszarach niezanieczyszczonych nie zmienia się i pozostaje poniżej 10

mg/kg (Bojakowska, Sokołowska, 1994). Zwiększone ilości niklu (>20 mg/kg) zaznaczają się na Dolnym Śląsku i w Karpatach. Są one spowodowane występowaniem na powierzchni skał obfitych w nikiel (skały magmowe i zasadowe na Dolnym Śląsku oraz łupki fliszowe w Karpatach).

Szereg anomalii niklu w osadach wielu terenów kraju jest skutkiem działalności gospodarczej. Najważniejszym źródłem zanieczyszczenia środowiska niklem jest hutnictwo metali. Badania osadów jeziornych Norwegii wskazały obecność niklu w większych ilościach tylko w osadach w pobliżu hut (Rogenurd, Field, 1993).

Na Górnym Śląsku anomalne zawartości niklu (>30 mg/kg) związane są głównie ze zrzutami ścieków przemysłowych z zakładów metalurgicznych. Antropogeniczny charakter mają również wyraźne anomalie w Wielkopolsce (rejon między Głogowem a Leszmem, w zlewniach górnej Obry i górnej Proсны) oraz w okolicach Częstochowy, Bydgoszczy, Radomia, Lublina, Warszawy i Włocławka. Wymagają one systematycznych badań i określenia konkretnych źródeł zanieczyszczeń.

Wody powierzchniowe. Zawartość niklu w większości wód nie przekracza $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Ze względu na granicę oznaczalności ($8 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) nie jest możliwe dokładniejsze określenie jego tła geochemicznego. W wodach czystych rzek zawartość niklu wynosi $1\text{--}5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, podczas gdy w wodach wielu rzek zachodniej Europy jego stężenie dochodzi do $75 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (Kabata-Pendias, Pendias, 1993).

W niektórych rejonach Polski (kanał Wieprz–Krzna, okolice Krosna, obszar między Szczekinkiem a Chojnicami, Brodnica, rejon dolnej Biebrzy) stężenie niklu dochodzi lokalnie do $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Te anomalie, jak również bardzo silna anomalia z maksimum $1326 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ występująca w pobliżu Żyrardowa na Mazowszu, wymagają bliższego wyjaśnienia.

P FOSFOR

Gleby. Przeciętna zawartość fosforu w glebach wynosi $0,034\%$, co pozwala zaliczyć je do gleb średnio zasobnych w ten pierwiastek. Zwiększone zawartości fosforu ($>0,050\%$) występują w Sudetach i na ich przedpolu, na Pomorzu, na Żuławach i w północno-wschodniej Polsce; w niektórych madach i glebach torfowych są to ilości $>0,100\%$. Na zawartość fosforu w glebach w sposób bardzo istotny wpływa ich geneza. Najuboższe w fosfor są gleby brunatne kwaśne, a najwięcej tego pierwiastka zawierają mady (Andruszczak, Czuba, 1984).

Z punktu widzenia użytkowania, najmniej fosforu zawierają gleby leśne ($0,018\%$). Wczesniejsze badania zawartości fosforu w glebach leśnych z różnych regionów Polski wykazały jego wahania w granicach od $0,003$ do $0,055\%$ (Pokojska, 1979). W glebach pól uprawnych przeciętna zawartość fosforu wynosi $0,038\%$, a w glebach użytków zielonych $0,040\%$. Gleby piaszczyste są przeciętnie uboższe w fosfor w porównaniu z glebami gliniastymi (tab. 3).

Osady. Źródłem fosforu w osadach są erodowane skały podłoża, spływy z pól nawożonych nawozami fosforowymi oraz zrzuty ścieków przemysłowych i komunalnych. Jego zawartość w osadach jest zróżnicowana regionalnie, lecz trudno określić jednoznacznie źródła jego pochodzenia.

Zawartość fosforu w osadach zależy w sposób bardzo istotny od warunków fizykochemicznych panujących na granicy fazy ciekłej i stałej, a przede wszystkim od odczynu środowiska i zasobności w związki o wysokiej zdolności sorpcyjnej. Obecność sorbentów i sprzyjające warunki powodują szybkie wiązanie fosforu. Spośród sorbentów, głównymi składnikami osadów koncentrującymi fosfor są wodorotlenki żelaza i manganu. Świadczy o tym wysoka zgodność obrazów kartograficznych rozmieszczenia żelaza i fosforu. Osady o największych zawartościach fosforu (przekraczających 1%) zawierają zwykle od kilku do 27% żelaza i od kilkuset do 13 600 mg/kg manganu.

Wpływ źródeł punktowych na zanieczyszczenie osadów fosforem zaznacza się występowaniem osadów ubogich w ten pierwiastek w bezpośrednim sąsiedztwie silnych anomalii. Przykładem mogą być osady Zalewu Szczecińskiego, w których zawartość fosforu wynosi 0,033% (Chudecki, Niedźwiecki, 1987), natomiast aluwia w okolicy zakładów chemicznych w Policach koncentrują go w ilości do 0,991%.

Osady regionu śląsko-krakowskiego charakteryzują się obfitością fosforu ($>0,100$, a często $>0,200\%$).

Najuboższe w fosfor są osady rzek i strumieni Karpat oraz północnej Polski ($<0,100\%$). Dość ubogie są również osady Kielecczyzny i Lubelszczyzny. Obecne badania potwierdzają wyniki Misztala i Smal (1981), którzy w osadach Bystrzycy Lubelskiej stwierdzali fosfor w ilościach 0,027–0,112%.

Na Dolnym Śląsku i w pasie województw środkowowschodniej Polski zawartość fosforu w osadach wynosi 0,100–0,200%. Na tym tle występują zarówno anomalie (z maksimum 5,886%), jak i osady o małych zawartościach fosforu ($<0,034\%$).

Wody powierzchniowe. Przeciętna zawartość fosforu wynosi $0,16 \text{ mg/dm}^3$. Jego najmniejsze zawartości ($<0,08 \text{ mg/dm}^3$) występują w ciekach drenujących lesiste rejony Karpat, Gór Świętokrzyskich, Roztocza oraz Pojezierza Pomorskiego i Mazurskiego. Z kolei największe koncentracje ($>1 \text{ mg/dm}^3$) zanotowano w wodach centralnej Polski (Wielkopolska, Kujawy), Górnego Śląska i wschodniej części Dolnego Śląska.

Przeciętne zawartości fosforu w wodach różnych typów zbiorników są zbliżone (ok. $0,20 \text{ mg/dm}^3$), z wyjątkiem wód jezior zawierających fosfor w wyraźnie mniejszych ilościach ($0,09$

mg/dm³). Badania zawartości fosforu w wodach Wisły i niewielkich cieków potwierdzają, że w dużych rzekach i małych zbiornikach jego ilości są zbliżone (Tonderski i in., 1994).

Spośród większych rzek Polski największe zawartości zanotowano w wodach Krzyny (śr. 1,10 mg/dm³) i Bzury (śr. 1,33 mg/dm³) w zlewni Wisły (tab. 8) oraz Kłodnicy (śr. 2,44 mg/dm³) w zlewni Odry (tab. 9).

Bardzo interesujące jest porównanie zawartości fosforu w różnych zbiornikach, wskazujące na największe zanieczyszczenie wód małych cieków i małych zbiorników wód stojących; wody jezior wyróżniają się małą zawartością fosforu (tab. 7).

Fosfor, uważany za główny składnik biogeniczny, stanowiący zagrożenie wód (Giercuskiewicz-Bajtlik, 1992; Słota, Zieliński, 1993), dostaje się do nich na skutek nieracjonalnego nawożenia mineralnego, polegającego na stosowaniu zbyt wysokich dawek nawozów w stosunku do potrzeb pokarmowych roślin. Giercuskiewicz-Bajtlik (1992) oceniła, że spływ powierzchniowy fosforu z obszaru użytków rolnych wynosi 0,29 kg P/ha/rok, zaś z obszarów zabudowanych miejskich dochodzi do 0,90 kg P/ha/rok.

Konieczność powstrzymania procesów degradacji wód została już kilka lat temu dostrzeżona w Europie Zachodniej. Na przykład w Niemczech od 1 stycznia 1992 r. wprowadzono przepisy ograniczające stosowanie nawozów (do 120 kg P/ha), połączone z okresowymi analizami zasobności gleb.

Najpoważniejszym źródłem fosforu w wodach jest spływ powierzchniowy z nawozów wysiewanych na pola uprawne. Stężenie fosforu w wodach gruntowych z obszarów użytków rolnych (0,14–0,73 mg/dm³) nawet przy małym nawożeniu jest dwukrotnie większe niż w wodach obszarów zalesionych (Misztal, Smal, 1991). W przypadku użytkowania gleb lekkich zachodzi proces szczególnie nasilonego wymywania fosforu. Według opinii niektórych badaczy zanieczyszczenie wód powierzchniowych fosforem aż w 90–98% pochodzi ze spływów powierzchniowych (Taylor i in., 1992).

Małe zawartości fosforu w wodach są koncentracjami naturalnymi. Z kolei największe zanieczyszczenie wód w ciekach i zbiornikach obszarów miejskich i przemysłowych świadczy o znacznym udziale źródeł punktowych – zrzutu ścieków komunalnych i przemysłowych.

Przykładem znacznego udziału zanieczyszczeń pochodzących ze źródeł punktowych są wody powierzchniowe w obszarze Górnego Śląska (Lis, Pasieczna, 1995a). Zawartości fosforu wahają się tu w szerokich granicach (od <0,04 do 45,12 mg/dm³) i wyraźnie zaznacza się zróżnicowanie regionalne. Wody zbiorników z przewagą rolnictwa zawierają mniejsze ilości fosforu (<1 mg/dm³). Prawdopodobnie głównym źródłem fosforu jest w nich spływ powierzchniowy z erozji skał i nawożenia fosforowego. W obszarach silnie zurbanizowanych i uprzemysłowionych dodatkowym

czynnikiem wpływającym na stężenia fosforu są źródła punktowe. Powodują one wzrost jego ilości do 2–8 mg/dm³. Największe średnie zawartości fosforu stwierdzono w wodach rzek, których aluwia obfitują w ten pierwiastek. Należą do nich: Bierawka (1,46 mg/dm³), Bobrek (1,18 mg/dm³), Bytomka (2,53 mg/dm³), Kłodnica (2,36 mg/dm³) i Stoła (4,13 mg/dm³). Wody małych zbiorników (strumieni, rowów, sadzawek) są uboższe w fosfor, chociaż i tu punktowo dochodzi do dużych koncentracji.

Pb OŁÓW

Gleby. O ilości i formach występowania ołowiu w glebach decyduje ich odczyn i zawartość składników o odpowiedniej pojemności sorpcyjnej. Przy pH >6,5 ołów jest unieruchomiony poprzez wytrącanie w postaci węglanów i fosforanów. W glebach kwaśnych przeważa wiązanie tego pierwiastka w związkach organicznych; niektóre z nich są rozpuszczalne i podlegają migracji (Kabata-Pendias, Pendias, 1999).

Dla roślin i zwierząt ołów jest toksyczny. Choroby roślin występują na skutek pobierania ołowiu zarówno z gleby, jak i poprzez wchłanianie z pyłów osiadających na liściach. W rejonach emisji pyłów z hut cynku rośliny mogą zgromadzić w tkankach od kilku do 300 mg/kg ołowiu (Kucharski, Marchwińska, 1990; Sawicka-Kapusta i in., 1990).

Zawartość ołowiu w glebach niezanieczyszczonych wiąże się głównie z jego koncentracją w skałach macierzystych i zmienia się w dość szerokich granicach. Średnia geometryczna zawartość ołowiu dla piaszczystych gleb powierzchniowych Wysp Fryzyjskich (Niemcy) została określona na 7,9 mg/kg (Severson i in., 1992). W glebach Szkocji średnia dla gleb mineralnych wynosi 13 mg/kg Pb, a dla gleb organicznych 30 mg/kg (Reaves, Berrow, 1984). Wartość tła geochemicznego ołowiu w glebach Słowacji oszacowano na 20 mg/kg (Čurlik, Šefčík, 1999), w glebach Litwy na 15 mg/kg (Kadūnas i in., 1999), a Saksonii na 53 mg/kg (Rank i in., 1999).

W glebach Polski zawartość ołowiu jest uwarunkowana z jednej strony budową geologiczną, z drugiej czynnikami antropogenicznymi. W glebach centralnej, północno-wschodniej i wschodniej Polski zawartość ołowiu rzadko przekracza 13 mg/kg. Nieco większe zawartości (do 25 mg/kg ołowiu) występują w północno-zachodniej i zachodniej części kraju oraz w Bieszczadach i na ich przedgórzu. Większe koncentracje (>50 mg/kg ołowiu) występują w niektórych partiach Sudetów i Gór Świętokrzyskich.

Anomalnymi zawartościami ołowiu (często >100 mg/kg) wyróżnia się region śląsko-krakowski. Na zawartość ołowiu w glebach Górnego Śląska mają wpływ dwa czynniki – geologiczny, związany z występowaniem formacji dolomitów kruszczośnych, oraz antropogeniczny, związany z górnictwem, przeróbką i hutnictwem rud metali. Anomalne zawartości ołowiu występu-

ją w szerokim pasie od Tarnowskich Gór i Rudy Śląskiej do Chrzanowa i Olkusza. Najsilniejsze anomalie (>200 mg/kg) o charakterze wyraźnie antropogenicznym występują w rejonach wydobycia i przetwórstwa rud metali: Bytom–Piekary Śląskie–Tarnowskie Góry, Chrzanów–Trzebinia i Olkusz–Bolesław–Sławków. Największe zanieczyszczenie gleb ołowiem zanotowano na terenach dawnego i współczesnego hutnictwa metali; w rejonie Bytomia, Świętochłowic, Katowic, Szopienic i Miasteczka Śląskiego.

Na Dolnym Śląsku głównym czynnikiem antropogenicznym wpływającym na powstawanie anomalii ołowiowych jest górnictwo rud polimetalicznych i hutnictwo miedzi, ponieważ rudy miedzi eksploatowane w przeszłości w zapadlisku północnosudeckim i obecnie na monoklinie przedsudeckiej zawierają galenę (Lis, Sylwestrzak, 1986). Największe stężenia ołowiu stwierdzono w bezpośrednim sąsiedztwie huty Legnica (do 970 mg/kg) i huty Głogów (do 1963 mg/kg). W pobliżu osadnika dawnej kopalni miedzi w Leszczynie koło Złotoryi zawartość ołowiu w glebie osiąga 554 mg/kg. W Sudetach Wschodnich największe koncentracje ołowiu stwierdzono w pobliżu dawnej kopalni galeny w Lutyni koło Łądka Zdroju – do 955 mg/kg (Petrascheck, 1933). W Złotym Stoku i jego okolicach w złożu rud arsenowych notowano również obecność galeny (Traube, 1888). W tym rejonie w glebach zawartość ołowiu osiąga 460 mg/kg.

W Górach Świętokrzyskich, w okolicach Kielc silna anomalia ołowiu ma naturę geologiczno-antropogeniczną, związaną z okresową (od XIV w. do początków XX w.) eksploatacją galeny z licznych niewielkich złóż typu żyłowego, głównie z wapieni dewońskich i złoża gniazdowego w piaskowcach triasu (Rubinowski, 1971). Maksymalną zawartość ołowiu (3872 mg/kg) zanotowano w pobliżu dawnej huty miedzi i ołowiu w Białogonie. Koncentrację ołowiu (do 1360 mg/kg) w tym rejonie potwierdzają również badania Lenartowicza (1994).

Wpływ czynnika antropogenicznego na zawartość ołowiu w glebach widoczny jest również na Niziu Polskim, gdzie na niskim tle geochemicznym wyróżniają się lokalne wzbogacenia związane głównie z aglomeracjami miejskimi. Bardziej szczegółowe badania gleb miejskich wykonano w Warszawie (Czarnowska i in., 1983; Czerwiński, Pracz, 1990; Czarnowska, Gworek, 1991; Lis 1992), Łodzi (Czarnowska, Walczak, 1988), Bydgoszczy, Gdańsku, Poznaniu, Szczecinie i innych mniejszych miastach (Pasieczna, 2003). Głównym czynnikiem determinującym zanieczyszczenia gleb miejskich ołowiem jest komunikacja samochodowa. Do znacznych nagromadzeń ołowiu w glebach mogą doprowadzić niektóre źródła punktowe (zakłady przemysłowe). Na przykład wokół zakładów produkujących biel cynkową i minię w Oławie stwierdzono w glebach koncentracje ołowiu do 850 mg/kg (Roszyk, Strojek, 1983).

Zawartość ołowiu różnicuje się w zależności od sposobu użytkowania gleb. Gleby piaszczyste pól uprawnych zawierają przeciętnie 11 mg/kg ołowiu, a gliniaste 15 mg/kg. Gleby użytków

zielonych – 15 mg/kg, piaszczyste gleby lasów – 12 mg/kg, a gliniaste gleby lasów – 26 mg/kg ołowiu. Największe zawartości ołowiu (przeciętnie 41 mg/kg) zanotowano w glebach miejskich parków i trawników.

Na Górnym Śląsku największymi zawartościami ołowiu charakteryzują się gleby parków (śr. 153 mg/kg), trawników miejskich (śr. 111 mg/kg) oraz pól uprawnych w obszarach aglomeracji miejskich (śr. 110 mg/kg). Uprawne gleby górnośląskie są trzykrotnie wzbogacone w ten pierwiastek w porównaniu do zawartości ołowiu w glebach pól uprawnych innych rejonów Polski (odpowiednie średnie: 13 i 39 mg/kg). Wcześniejsze badania gleb z ogródków działkowych województwa katowickiego potwierdzają ich bardzo silne lokalne skażenie ołowiem, do 4959 mg/kg (Gulbicka, 1993).

Spśród przebadanych próbek gleb użytkowanych rolniczo na obszarze Polski (poza Górnym Śląskiem) jedynie 0,43% zawiera ołów w granicach 100–1000 mg/kg. Na Górnym Śląsku 15,21% gleb użytkowanych rolniczo zawiera ołów w granicach 100–1000 mg/kg, a 0,78% gleb >1000 mg/kg. Stężenia te w znacznym stopniu mają charakter zanieczyszczeń antropogenicznych, związanych z działalnością górnictwem i hutnictwem metali. Na terenach poza bezpośrednimi wychodniami formacji kruszonośnych jedynie górna, przypowierzchniowa warstwa gleby jest skażona ołowiem, a jego zawartość szybko maleje wraz z głębokością (Lis, Pasieczna 1995b).

Osady. Rozkład zawartości ołowiu w osadach jest zbliżony do jego zmienności geochemicznej w glebach. Obszary zwiększonych zawartości ołowiu (>50 mg/kg) obejmują głównie Dolny Śląsk, Śląsk Opolski oraz obszar śląsko-krakowski.

Na Górnym Śląsku zasięg wzbogaceń w ołów (>200 mg/kg) pokrywa się z obszarami wzbogaceń w glebach. Rejony największych koncentracji (>1600 mg/kg) występują w pobliżu współczesnych i dawnych zakładów hutnictwa cynkowego. Najsilniejsze anomalie występują w okolicach Miasteczka Śląskiego i Bukowna. Maksymalną zawartość ołowiu (43 878 mg/kg) stwierdzono w rowie bezodpływowym z północno-wschodniej części zakładów hutniczych Miasteczko Śląskie. Osad ten zawierał również znaczne ilości cynku (43 963 mg/kg), kadmu (508 mg/kg), arsenu (229 mg/kg), miedzi (216 mg/kg) i srebra (10 mg/kg). Zawartości ołowiu przekraczające średnio 200 mg/kg występują w aluwiach Baby, Białej Przemszy, Bobrka, Brynicy, Chechła, Koziego Brodu, Sztoły i Trzebyczki (zlewnia Wisły) oraz Bytomki, Rokitnicy, Stoły i Warty (zlewnia Odry). Szczególna koncentracja ołowiu występuje w aluwiach Chechła (163–8795 mg/kg; śr. 2042 mg/kg).

Na Dolnym Śląsku najsilniejsze anomalie pochodzenia antropogenicznego występują w obszarze LGOM. Są one wynikiem działalności górnictwa, a przede wszystkim przeróbki rud i hutnictwa miedzi. Największą zawartość ołowiu (11 310 mg/kg) związaną z działalnością huty Legnica

stwierdzono w niewielkim dopływie Kaczawy na terenie miasta Legnica. W osadzie z rowu obok osadnika Żelazny Most zawartość ołowiu osiąga 1224 mg/kg, a w aluwium Rzuchowskiej Strugi, drenującej rejon huty Głogów, dochodzi do 1140 mg/kg.

W zlewni Bystrzycy w okolicach Dzierżoniowa, Świebodzic, Boguszowa i Świdnicy obserwuje się rozległą anomalię ołowiu >100 mg/kg (z maks. 13 545 mg/kg) w aluviach niewielkiego dopływu Pilawy w Świdnicy. Geneza tej anomalii wydaje się być tylko w części pochodzenia naturalnego. Pochodzenie innej, bardzo silnej anomalii ołowiu (do 7996 mg/kg) w aluviach Trującej (Złoty Jar) koło Złotego Stoku wymaga bardziej szczegółowego wyjaśnienia. W tych aluviach zdjęcie szlichowe wykazało znaczne ilości (>500 g/m³) minerałów ołowiu – galeny, tlenków ołowiu i ołowiu metalicznego (Jęczmyk, Markowski, 1990). Obecność w aluviach tlenków ołowiu (glejty) oraz ołowiu metalicznego jest łatwa do wytłumaczenia, gdyż w ogniowym procesie metalurgii złota odzyskiwanego z rud arsenowych używano ołowiu importowanego głównie ze złóż śląskich (Dziekoński, 1972). Koncentracje ołowiu stwierdzono również w aluviach Bystrzycy Dusznickiej w Polanicy (1759 i 1117 mg/kg).

W Górach Świętokrzyskich wyraźna anomalia związana jest częściowo z obecnością kruszców ołowiu, a częściowo ze ściekami przemysłowymi. Bardziej szczegółowe badania wykazały w aluviach Sufragańca, dopływu Bobrzy, do 1740 mg/kg ołowiu (Lenartowicz, 1994).

Na Niżu Polskim anomalie antropogeniczne pojawiają się w okolicach aglomeracji miejskich, szczególnie w rejonach o wieloletnich tradycjach przemysłowych (Warszawa, Łódź, Płock, Białystok, Gdańsk, Szczecin). Kilkupunktowa anomalia ołowiu w zlewni Liwy na północ od Ławy wymaga wyjaśnienia. W jednej z próbek pobranych z aluwium drobnego ciekłu wpadającego do jeziora Jeziorak stwierdzono 40 546 mg/kg ołowiu.

Wody powierzchniowe. Zbyt mała czułość oznaczeń ołowiu w stosowanej metodzie analitycznej nie pozwoliła na określenie tła geochemicznego tego pierwiastka w wodach powierzchniowych. Maksymalne stężenie ołowiu (1,87 mg/dm³) stwierdzono na Górnym Śląsku w wodzie z kanału Dąbrówka (lewy dopływ Białej w zlewni Białej Przemszy), do którego odprowadzane są wody poprodukcyjne z rejonu kopalń Bolesław i Olkusz (Wójcik i in., 1990). Próbką ta zawierała również 3181 mg/dm³ cynku.

S SIARKA

Gleby. W warunkach umiarkowanie wilgotnego klimatu Polski (z przewagą warunków tlenowych nad beztlenowymi i przemywania nad parowaniem) siarka ulega utlenieniu do siarczanów, które łatwo przechodzą do wód gruntowych. Podstawową formą siarki w glebie pozostają zatem związki organiczne.

Zawartość siarki całkowitej w różnych glebach świata waha się w granicach 0,025–0,080% (Siuta, Rejman-Czajkowska, 1980). Przeciętne zawartości siarki w glebach Polski są znacznie mniejsze (0,005–0,020%) i mało zróżnicowane. Najuboższe w ten pierwiastek są piaszczyste gleby leśne (śr. 0,007%), a największe zawartości zanotowano w glebach torfowych (0,050%). Dane te są zbliżone do zawartości siarki stwierdzanych w glebach organogenicznych – 0,040% (Laskowski, 1991). Według danych przytaczanych przez Siutę i Rejman-Czajkowską (1980), w glebach wytworzonych na torfach koncentracja siarki dochodzi do 0,350%, a jej główną formą jest związanie w formie siarczków.

Zaznacza się tendencja występowania gleb bogatszych w siarkę na południu kraju. Zawartości siarki >0,010% występują w glebach Roztocza, obrzeżenia Gór Świętokrzyskich i w znacznej części Pojezierza Pomorskiego. Na obszarze Nizy Polskiego gleby wzbogacone w siarkę występują najczęściej w dolinach rzek pokrytych torfami. Dwie silne anomalie mają charakter regionalny i są związane z występowaniem skał gipsowych (Niecka Nidziańska) i złóż siarki rodzimej (okolice Tarnobrzega). Mniejsze, lecz wyraźne anomalie występują koło Kłodzka i Kątów Wrocławskich.

Na kumulację siarki w glebach w małym stopniu wpływają procesy przemysłowe. Badania jej zawartości w glebach wokół huty miedzi Legnica wykazały zmienność w granicach 0,016–0,058% (Andruszczak i in., 1986). Jedynie w kierunku wschodnim od huty koncentracja siarki w glebach osiąga 0,210% (Drozd i in., 1984), co można motywować wpływem przewagi wiatrów zachodnich przemieszczających emisje. Bardziej wyraźny jest wpływ emisji atmosferycznych na zawartość siarki w glebach wokół huty Głogów, gdzie koncentracje dochodzą do 0,393% (Roszyk, Szerszeń, 1988b). Koncentracja siarki w glebach w pobliżu fabryki nawozów fosforowych w Uboczu, wahająca się od 0,030 do 0,076% (Andruszczak i in., 1984), nie odbiega od zawartości stwierdzanych w innych rejonach kraju.

Osady. W większości osadów cieków i zbiorników wodnych zawartość siarki jest mniejsza od 0,100%. Pierwiastek ten rzadko gromadzi się w ilości przekraczającej 0,500%, a najwięcej osadów tak wzbogaconych zanotowano na Górnym Śląsku. Lokalne zawartości >1,000% prawie zawsze są związane z równoczesną dużą zawartością żelaza. Koncentracje te wskazują na obecność fazy siarczkowej, powstałej w warunkach redukcyjnych. Najmniejsze ilości siarki (<0,040%) są charakterystyczne dla osadów rzek i strumieni odwadniających Karpaty oraz tereny Polski północno-wschodniej.

Największą zawartość siarki (8,610%) zanotowano w osadzie niewielkiej sadzawki w zlewni Nidy, w obszarze występowania skał gipsowych.

SO₄ SIARCZANY

Wody powierzchniowe. Wody Polski są znacznie bardziej zanieczyszczone siarczanami (śr. 58 mg/dm³) niż inne rejony Europy, np. 15–30 mg/dm³ w wodach Holandii (Rejniewicz, 1994), a zmienność regionalna jest bardzo wyraźna.

Wody na obszarze Górnego Śląska, na przedgórzu Sudetów, na Nizinie Śląskiej, w części Wielkopolski, na Kujawach i w części Mazowsza zawierają >100 mg/dm³ siarczanów.

Na Górnym Śląsku koncentracje siarczanów (często >250 mg/dm³) występują w całym zagłębiu węglowym (z wyjątkiem rejonu Mikołowa) oraz w znacznym stopniu w jego wschodnim obrzeżeniu (w rejonach górnictwa rud Pb–Zn). Największe przeciętne stężenia siarczanów stwierdzono w wodach Bierawki (381 mg/dm³), Bytomki (520 mg/dm³), Gostyni (456 mg/dm³) i Rokitnicy (526 mg/dm³). Zanieczyszczenie wiąże się ze zrzutami wód kopalnianych oraz ścieków z innych zakładów przemysłowych. Poważnym źródłem siarki w wodach są też ścieki komunalne i odcieki z wietrzących odpadów górniczych wzbogaconych w siarczki (Twardowska i in., 1988; Bojakowska, 1994).

Również na Dolnym Śląsku zrzuty wód kopalnianych z kopalń wałbrzyskich i noworudzkich powodują wzrost koncentracji siarczanów w wodach powierzchniowych. W całym górnym biegu Odry zawartość siarczanów przekracza 100 mg/dm³, a niekiedy 200 mg/dm³. Ilość siarczanów w wodach Odry w latach 1991–1992 jest znacznie większa niż stwierdzona wcześniej w opracowaniu Kowala i Kowalskiego (1987). Analiza składu fizykochemicznego wód Odry przeprowadzona przez tych autorów wykazała siarczany w ilościach 70–130 mg/dm³, co przy obecności innych składników zanieczyszczających już wówczas dyskwalifikowało te wody nawet do celów chłodniczych i przemysłowych.

Wyraźna anomalia siarczanów w wodach w okolicach Polic (na północ od Szczecina) prawdopodobnie jest związana z przemysłem nawozów fosforowych.

Związek z występowaniem w podłożu gipsów wykazują wody bogate w siarczany w Niece Nidziańskiej. Złoża siarki rodzimej w okolicach Tarnobrzega wpływają na koncentracje siarczanów (>400 mg/dm³) w wodach tego rejonu.

Zawartości siarczanów wykazują zróżnicowanie w zależności od rodzaju zbiornika wodnego. Najmniejszymi ilościami charakteryzują się wody jezior, co wyraźnie zaznacza się głównie na Pojezierzu Pomorskim. Zawartości w wodach małych cieków i małych zbiorników wód stojących oraz większych strumieni i rzek są podobne, co wskazuje, że głównym źródłem siarczanów w wodach jest spływ powierzchniowy.

SiO₂ KRZEMIONKA

Wody powierzchniowe. Przeciętna zawartość krzemionki wynosi kilkanaście mg/dm³, przy wyraźnym zróżnicowaniu regionalnym w jej koncentracji; najczęściej wahania zmienności mieszczą w granicach <0,3–22,8 mg/dm³.

Najmniej zasobne w krzemionkę (<12 mg/dm³) są wody cieków karpackich i Polski północno-zachodniej.

Z kolei wody szczególnie obfite w krzemionkę (>25 mg/dm³) występują na Wyżynie Lubelskiej. Przypuszczalnym źródłem tych stężeń są skały podłoża (gezy i odwapnione opoki) zawierające znaczne ilości krzemionki bezpostaciowej, której rozpuszczalność w naturalnych warunkach przewyższa dwudziestokrotnie rozpuszczalność kwarcu (Macioszczyk, 1987). Wzbogacone w ten składnik (>15 mg/dm³ krzemionki) są też wody wschodniej części Dolnego Śląska, Opolszczyzny, Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej, Niecki Nidziańskiej oraz terenów między Rzeszowem a Przemyślem.

Na Niżu Polskim wzbogacenia w krzemionkę są charakterystyczne dla wód części Wielkopolski i Mazowsza, delty Wisły, okolic Szczecina oraz Lidzbarka Warmińskiego i Kętrzyna. Większe zawartości krzemionki notowane w obszarach występowania skał węglanowych lub lessów w podłożu (Wyżyna Krakowsko-Częstochowska, Niecka Nidziańska i Wyżyna Lubelska) sugerują, że przyczyną wzbogaceń jest zasadowy odczyn wód, ponieważ w wodach silnie zasadowych koncentracja krzemionki może dochodzić do kilkuset mg/dm³. Prawdopodobnie w centralnej Polsce i na Dolnym Śląsku, w obszarach rozwiniętego rolnictwa o intensywnych zabiegach agrotechnicznych zasadowy odczyn wód może też wpływać na większą rozpuszczalność krzemionki. Są to jednak tylko przypuszczenia, gdyż brak pomiarów odczynu wód wyklucza jednoznaczną interpretację.

Sr STRONT

Gleby. Powszechnym źródłem rozpraszania strontu w środowiskach powierzchniowych Ziemi jest spalanie węgla. Związki strontu są też wykorzystywane do produkcji szkła, materiałów pirotechnicznych i farb, kineskopów telewizyjnych, ferrytów w magnesach. Mogą być one źródłem zanieczyszczenia gleb wokół zakładów przemysłowych.

Zawartość strontu w glebach zależy od jego koncentracji w skałach macierzystych. W profilach glebowych przemieszcza się on z powierzchniowych warstw do głębszych poziomów w warunkach kwaśnych i utleniających. W poziomie powierzchniowym gleb mogą występować znaczne wahania zawartości tego pierwiastka (od 5 do 1000 mg/kg) w zależności od rodzaju gleb. W krajach sąsiadujących z Polską zawartość strontu w poziomie powierzchniowym gleb wynosi 21–706 mg/kg na Słowacji (Čurlik, Šefčík, 1999) oraz 4–320 mg/kg na Litwie (Kadūnas i in., 1999).

Przestrzenne rozmieszczenie strontu w glebach Polski wykazuje dużą zbieżność z występowaniem wapnia. To podobieństwo wynika z faktu istnienia diadochii między tymi pierwiastkami powodującej, że głównymi nośnikami strontu są minerały wapnia (kalcyt, aragonit, anhydryt, gips i apatyt).

Na przeważającym obszarze kraju stront występuje w małych zawartościach (<10 mg/kg). Jego większe ilości (>30 mg/kg), tworzące anomalie regionalne, zaznaczają się w glebach rozwiniętych na wapieniach na Górnym Śląsku, w okolicach Opoła, na Wyżynie Lubelskiej i w części Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej oraz na gipsach Niecki Nidziańskiej. Naturalnym źródłem strontu są skały węglanowe zawierające ten pierwiastek w ilości 400–600 mg/kg (Ważny, 1969). Znaczne zawartości strontu wykazują również gleby wykształcone na czwartorzędowych utworach zastoiskowych w okolicy Pyrzyc i Szczecina.

Wzbogacenie w stront (podobnie jak w wapń) gleb Wielkopolski, Kujaw, okolic Bydgoszczy i Inowrocławia wydaje się być związane z wapnowaniem gleb.

Anomalia strontu w okolicach Tarnobrzega związana jest ze złożami siarki rodzimej. Współwystępowanie strontu z siarką w tym rejonie (jak również w Niecce Nidziańskiej) oraz liczne skupienia krystalicznego celestynu wskazują, że stront występuje tu głównie w formie siarczanowej. W anhydrytach i gipsach stront podstawia izomorficznie wapń. Oprócz tego tworzy własne minerały – celestyn i rzadziej stroncjanit, których obecność w utworach siarczanowych i wapieniach mioceńskich zapadliska przedkarpackiego była notowana wielokrotnie (Łaszkiwicz, 1957; Tyniec, 1961; Kowalski i in., 1980; Pilichowska, 1984; Kasprzyk, Osmólski, 1989; Parafiniuk, 1989). W gipsach zapadliska przedkarpackiego stront występuje w ilości do 2000 mg/kg, a w gipsach nadnidziańskich jego średnia koncentracja wynosi 1800 mg/kg (Parafiniuk, 1987).

Dość rozległa anomalia strontu w okolicach Tarnowa wymaga bliższego wyjaśnienia. Być może jest związana z produkcją zakładów chemicznych.

Osady. Zasięg występowania osadów wzbogaconych w stront w znacznym stopniu pokrywa się z lokalizacją obszarów o jego anomalnych koncentracjach w glebach. W większości osadów zawartość strontu mieści się w granicach <1–40 mg/kg. Wzbogaceniami (>70 mg/kg) wyróżniają się osady w Niecce Nidziańskiej (w ciekach drenujących skały gipsowe), w okolicach Tarnobrzega (w sąsiedztwie historycznej eksploatacji złóż siarki rodzimej) oraz na Wyżynie Lubelskiej położonej na węglanowo-marglistych utworach kredy i czwartorzędowych lessach. Maksymalną koncentrację strontu (7628 mg/kg) stwierdzono w stawie osadnikowym kopalni siarki Machów. Źródłem strontu jest proces wzbogacania rudy siarkowej, który prowadzi do jego gromadzenia w odpadach poflotacyjnych. Na przykład szlamy z kopalni siarki w Piasecznie zawierają przeciętnie 15 500 mg/kg strontu (Osmólski, 1987).

Wyraźna anomalia strontu (z maksimum 3966 mg/kg) koło Bolesławca na Dolnym Śląsku prawdopodobnie jest związana z działalnością Zakładów Chemicznych Wizów, których odpady są fosfogipsami.

Koncentracja strontu w aluviach Bugu oraz w osadach Kanału Wieprz–Krzna może pochodzić z różnych źródeł: erodowanych margli i wapieni kredy, zrzutów wód kopalnianych LZW i ze złóż siarki na Ukrainie.

Na Górnym Śląsku szczególne znaczenie w nagromadzeniu strontu w aluviach rzek (szczególnie Bobrka, Bytomki, Kłodnicy i Rokitnicy) odgrywają wody kopalniane, co w konsekwencji jest też jednym ze źródeł tego pierwiastka w aluviach górnej Wisły i górnej Odry (Lis, Pasieczna, 1995a).

Zwiększone zawartości strontu w osadach w okolicach Pyrzyc i Szczecina oraz w delcie Wisły wydają się mieć pochodzenie naturalne z erodowanych osadów zastoiskowych i mad.

Wody powierzchniowe. Rozkład zawartości strontu w wodach powierzchniowych jest bardzo zbliżony z jego rozprzestrzenieniem w glebach i osadach. Najuboższe w stront ($<150 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) są wody Pojezierza Pomorskiego i Pojezierza Mazurskiego. Próba wyznaczenia wartości tła strontu w wodach Białej Białostockiej i Białego Dunajca wykazała podobne zawartości – około $150 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (Małecki, 1991).

W innych rejonach kraju zawartości strontu są większe ($350\text{--}650 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), a stwierdzone anomalie mają różne źródła. Jednym z nich jest erozja skał węglanowych lub gleb zasobnych w wapń w Niece Nidziańskiej, na Wyżynie Lubelskiej, na Żuławach i w okolicach Szczecina. Znaczne ilości strontu wprowadzane są do wód z kopalń węgla kamiennego na Górnym i Dolnym Śląsku oraz w rejonie LZW, kopalń siarki rodzimej w okolicach Tarnobrzega i z kopalń soli kamiennej w okolicach Inowrocławia. Przykładem szczególnych wzbogaceń mogą być wody kopalniane złoża siarki w rejonie Machowa, gdzie stwierdzono stront w ilości $35\ 600 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (Smuszkiewicz, 1969).

Źródłem strontu jest też spływ powierzchniowy pochodzący z gleb nawożonych wapnem wzbogaconym w stront (Wielkopolska, Kujawy).

Ti TYTAN

Gleby. Zawartość tytanu całkowitego w glebach Polski waha się w granicach $1000\text{--}5000 \text{ mg}/\text{kg}$, a na jego ilość i rozmieszczenie bardziej wpływa chemizm skał macierzystych niż procesy glebotwórcze (Gworek, 1990). Zastosowana metoda ługowania próbek kwasem solnym w nieznacznym stopniu narusza struktury minerałów ciężkich (ilmenit, tytanomangnetyt, rutyl), w których zawarty jest tytan. Ługowanie kwasowe doprowadza do uwolnienia tylko nieznacznej części

tytanu ze struktur minerałów ilastych i tlenków żelaza. Stąd też zawartości tytanu ługowalnego kwasem solnym w glebach Polski okazały się bardzo małe (śr. 26 mg/kg).

W większości gleb Polski centralnej i wschodniej zawartość tytanu nie przekracza 25 mg/kg. Zwiększoną ilością tego pierwiastka (50–100 mg/kg) charakteryzują gleby utworzone na najmłodszych utworach glacialnych na Pojezierzu Pomorskim i Pojezierzu Mazurskim.

Na Dolnym Śląsku występują wyraźne anomalie (>100 mg/kg), których źródłem są skały podłoża geologicznego bogate w tytan. Na Górnym Śląsku niewielkie wzbogacenie w tytan zaznacza się w glebach, których podłożem są klastyczne utwory karbonu.

Osady. Mała ruchliwość tytanu w środowiskach powierzchniowych jest przyczyną jego niewielkiej zawartości w większości osadów (<50 mg/kg).

Na Dolnym Śląsku, gdzie źródłem tytanu są erodowane skały podłoża (zasadowe skały magmowe i wulkaniczne oraz niektóre zasadowe skały metamorficzne), w osadach pojawiają się anomalie tytanu (z maksimum 5354 mg/kg). Najbogatsze w ten pierwiastek są aluwia Bystrzycy, Bobru i Kwisy.

Wody powierzchniowe. Zawartość tytanu dla 90% wód jest mniejsza od 10 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Lokalnie w wodach Niżu Polskiego występują zawartości 10–20 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, a koncentracje anomalne (>20 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$) skupiają się na terenie Dolnego i Górnego Śląska.

V WANAD

Gleby. Głównym czynnikiem wpływającym na zawartość wanadu w glebach jest skład chemiczny skał macierzystych. Na przeważającej powierzchni kraju zawartości wanadu nie przekraczają 10 mg/kg. Wzbogacenia (w granicach >10–20 mg/kg) obserwuje się w południowej prowincji geochemicznej, szczególnie w Sudetach i Karpatach, oraz w glebach rozwiniętych na utworach polodowcowych na północy kraju.

Wanad jest pierwiastkiem o znacznej podatności na koncentrację w biolitach. Jego zawartość w popiołach węgla kamiennego przekracza 1000 mg/kg (Kabata-Pendias, Pendias, 1993). Podobnie wzbogacone w wanad mogą być łupki grafitowe występujące w Sudetach, stanowiące jego źródło w niektórych glebach tego regionu (Mańkowska, 1960; Subieta, 1960). W utworach fliszowych Karpat, w łupkach menilitowych zasobnych w materię organiczną zawartość wanadu dochodzi do 1081 mg/kg (Gucwa, Wieser, 1980). Przypuszczalnie zwiększenia zawartości wanadu w glebach Karpat wiążą się właśnie z tym czynnikiem geologicznym.

Źródłem wanadu mogą być również zanieczyszczenia antropogeniczne. Wyraźne wzbogacenie gleb w wanad (do 120 mg/kg) zaobserwowano w glebach narażonych na emisję z rafinerii

ropy naftowej (Biernacka, Liwski, 1986). Wzbogacenia podobnego typu występują w pobliżu hut metali, elektrowni węglowych i cementowni.

Osady. Zawartość wanadu w osadach jest związana z chemizmem podłoża geologicznego, podobnie jak w glebach. Większość osadów zawiera ten pierwiastek w ilości mniejszej od 10 mg/kg. Wzbogacenia (20–40 mg/kg) występują w Karpatach i na Dolnym Śląsku.

Wody powierzchniowe. Badane wody w większości zawierały wanad w ilości $<8 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (granica wykrywalności). Zastosowana metoda analityczna jest za mało czuła do wyznaczenia jego tła geochemicznego w wodach.

Y ITR

Gleby. Rozkład przestrzenny itru jest odmienny w północnej i południowej prowincji geochemicznej kraju. W prowincji północnej (na Niziu Polskim) na tle bardzo małych zawartości ($<0,5\text{--}5 \text{ mg}/\text{kg}$) zaznaczają się lokalne anomalie ($>7 \text{ mg}/\text{kg}$), głównie w glebach aluwialnych. Wzbogacone w itr są również mady Żuław i obszarów pokrytych osadami najmłodszego zlodowacenia na Pojezierzu Mazurskim.

Nieco większe ilości itru (5–10 mg/kg) występują w południowej prowincji geochemicznej na Dolnym i Górnym Śląsku, Wyżynie Krakowsko-Częstochowskiej, w Karpatach i ich przedgórzu oraz we wschodniej części Wyżyny Lubelskiej. Większe zawartości itru w tych obszarach są zwykle przywiązane do gleb cięższych, gliniastych. Maksymalną zawartość (62 mg/kg) stwierdzono w Szklarskiej Porębie (Sudety), skąd znane są wystąpienia pegmatytów zawierających minerały bogate w itr (Websky, 1868).

Wody powierzchniowe. Badane wody w większości próbek (95%) zawierały $<0,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ itru. Zawartości $>1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ stwierdzono w niektórych wodach Dolnego i Górnego Śląska oraz punktowo na Niziu Polskim.

Zn CYNK

Gleby. Zawartość cynku w glebach jest związana z jego koncentracją w skałach macierzystych i grupą gatunkową gleby. W Niemczech średnia zawartość cynku w glebach wynosi 83 mg/kg, w Austrii 65 mg/kg, a w Szkocji 58 mg/kg (Kiekens, 1995). Wahania zawartości cynku w glebach Słowacji mieszczą się w granicach 3–14 925 mg/kg, przy średniej geometrycznej 62 mg/kg (Čurlik, Šefčík, 1999). W glebach Litwy stwierdzano od 1 do 185 mg/kg cynku (Kadūnas i in., 1999), a w glebach Norwegii średnio 40 mg/kg cynku (Reimann i in., 1998).

Cynk jest łatwo przyswajany przez rośliny i bierze udział w wielu przemianach biochemicznych, lecz zarówno jego niedobór, jak i nadmiar prowadzi do uszkodzeń tkanek. W organi-

zmach zwierzęcych cynk wchodzi w skład enzymów biorących udział w metabolizmie białek, węglowodanów i tłuszczu..

Cynk jest jednym z najintensywniej użytkowanych metali nieżelaznych. Głównie (ponad 90%) jest stosowany w postaci metalicznej i służy do powlekania blach stalowych i odlewów żelaznych w celu zabezpieczania przed korozją (np. w samochodach, w budownictwie). Rozpraszanie cynku w postaci metalicznej jest niewielkie, natomiast łatwiej migrują jego związki, które są używane do produkcji gumy, preparatów ochrony roślin, nawozów, farmaceutyków i kosmetyków. Przy prażeniu rud oraz składowaniu odpadów górniczych, przerobczych i hutniczych dochodzi do emisji pyłowych i skażenia wód. Istotnym źródłem zanieczyszczenia gleb cynkiem jest też produkcja farb, spalanie węgla, ścieranie opon samochodowych, zrzuty ścieków, a także odcieki ze składowisk odpadów.

Zawartość cynku w przeważającej części gleb kraju nie przekracza 50 mg/kg. Większe przeciętne zawartości (60–125 mg/kg) występują na Dolnym Śląsku, w Karpatach Zachodnich oraz w postaci anomalii o niewielkim zasięgu (głównie na terenach miejskich) na Niziu Polskim. Ważnym źródłem zanieczyszczeń tym pierwiastkiem są zakłady produkujące biel cynkową, np. w Oławie, gdzie stwierdzono do 3690 mg/kg cynku (Roszyk, Strojek, 1983), czy w Helenowie koło Pruszkowa, gdzie jego zawartość w glebach osiąga 1432 mg/kg (Lis, 1992).

Na tym lekko zróżnicowanym tle szczególnie silnie zaznaczają się anomalne zawartości cynku (>200 mg/kg) w glebach centralnej części Górnego Śląska (Lis, Pasieczna, 1995a). Występują one w obszarze od Tarnowskich Gór i Rudy Śląskiej na północnym zachodzie do Chrzanowa i Olkusza na południowym wschodzie. Maksima anomalii (>800 mg/kg) występują w rejonach koncentracji wydobywania, przeróbki i hutnictwa metali. Teren zwartej anomalii obejmuje powiaty miejskie: Bytom, Piekary Śląskie, Świętochłowice, Chorzów, Siemianowice Śląskie, północną część powiatów Katowice i Ruda Śląska, zachodnią część powiatu Sosnowiec oraz pogranicze powiatów Dąbrowa Górnicza–Olkusz i Jaworzno–Chrzanów. Największe koncentracje cynku obciążają gleby w pobliżu zakładów dawnego i współczesnego hutnictwa metali: Bytom, Świętochłowice, Katowice, Szopienice i Miasteczko Śląskie.

Z punktu widzenia sposobu użytkowania gleb na Górnym Śląsku największymi koncentracjami cynku charakteryzują się gleby parków (śr. 442 mg/kg), trawników miejskich (śr. 340 mg/kg) oraz pól uprawnych wśród aglomeracji miejskich (śr. 306 mg/kg). W porównaniu do zawartości cynku w glebach pól uprawnych innych rejonów Polski gleby Górnego Śląska są prawie trzykrotnie wzbogacone w ten pierwiastek (odpowiednie średnie: 34 i 99 mg/kg).

Skażenie gleb cynkiem w obszarach eksploatacji i przeróbki rud cynkowo-olowiowych stanowi problem również w innych krajach. Xiangdong i Thornton (1993) przytaczają dane o koncen-

tracji cynku osiagajacej w glebach rejonu Shipham (W. Brytania) 45 900 mg/kg, przy jednoczesnej zawartosci w tych glebach do 3470 mg/kg ołowiu. W West Chiverton gleby otaczajace stare hałdy zawieraja do 14 790 mg/kg cynku i 37 000 mg/kg ołowiu (Merrington, Alloway, 1994). W innym rejonie w okolicy podobnych hałd (Wemyss) wymienieni autorzy stwierdzili koncentracje do 3800 mg/kg cynku i 19 900 mg/kg ołowiu.

Na Dolnym Śląsku gleby wzbogacone w cynk (>100 mg/kg) wystepuja w Sudetach (Góry Kaczawskie, w okolice Wałbrzycha, Świdnicy i Złotego Stoku) oraz koło Legnicy i Głogowa.

Spośród gleb uzytkowanych rolniczo na obszarze Polski (poza Górnym Śląskiem) jedynie 0,25% zawiera cynk w granicach 300–600 mg/kg, okreslanych jako wartosci tolerowane, zaś 0,10% gleb wykazalo zawartosci >600 mg/kg, uzwazane za toksyczne (Eikmann, Kloke, 1991). Na Górnym Śląsku 8,44% gleb uzytkowanych rolniczo zawiera cynk w granicach 300–600 mg/kg, a 5,19% gleb charakteryzujaja koncentracje >600 mg/kg. W znacznym stopniu sa to zanieczyszczenia antropogeniczne zwiazane z dzialalnoscia górnicza i hutnictwem metali.

Osady. Zawartosci cynku w osadach przecietnie nie przekraczaja 100 mg/kg, natomiast wystepuja znaczne różnice regionalne. Szczególnie wyroznia sie obszar Górnego Śląska, lezacy w zlewniach górnej Wisły i górnej Odry. Zwiększone tło regionalne obejmuje również zlewnię lewo-brzeżnej Odry na obszarze Sudetów i ich przedgórze oraz niektóre przemysłowe rejony środkowej części kraju.

Na Górnym Śląsku zawartosci cynku >800 mg/kg w osadach wystepuja na obszarze jego anomalii w glebach. Rejony największych koncentracji (powyzej kilku tys. mg/kg) sasiaduja ze współczesnymi i dawnymi zakładami hutnictwa cynku. Najsilniejsze anomalie zanotowano w okolicach Miasteczka Śląskiego i Bukowna. Największa koncentracja (powyzej 40% cynku) charakteryzuje osady w rowie odpływowym koło stacji kolejowej w Bukownie. Osad ten był prawie czystym tlenkiem cynku, zawierajacym też znaczne ilości ołowiu (1439 mg/kg), miedzi (1432 mg/kg), kadmu (34,9 mg/kg) i siarki (0,459%).

Spośród większych rzek rejonu Górnego Śląska średnie zawartosci cynku >1000 mg/kg wystepuja w aluwiach Białej Przemszy, Brynicy, Chechła i Sztoły (zlewnia Wisły) oraz Bytomki i Stoły (zlewnia Odry). Szczególną koncentracją cynku charakteryzujaja sie aluwia Chechła (od 2076 do 14 151 mg/kg, śr. 5855 mg/kg) i Stoły (od 1040 do 12 148 mg/kg, śr. 3984 mg/kg). Zanieczyszczenie cynkiem osadów Górnego Śląska wpływa na wzrost jego zawartosci w aluwiach Wisły (śr. 235 mg/kg) i Odry (śr. 426 mg/kg). Wpływ górnośląskiego górnictwa i hutnictwa metali na skażenie cynkiem aluwiów Odry i Wisły jest najsilniejszy w górnym biegu tych rzek. Zawartosci cynku w aluwiach górnej Wisły (ponizej ujścia Przemszy do ujścia Sanu) zawieraja sie w granicach 198–

2759 mg/kg (śr. 790 mg/kg), a w aluviach górnej Odry (powyżej Opola) mieszczą się w granicach 142–3755 mg/kg (śr. 968 mg/kg).

Spośród większych rzek Dolnego Śląska największe przeciętne zawartości cynku występują w osadach Bystrzycy (109–1177 mg/kg, śr. 333 mg/kg) i Kaczawy (51–1457 mg/kg, śr. 232 mg/kg). Na zawartość cynku prawdopodobnie mają wpływ zrzuty wód z kopalń węgla Zagłębia Wałbrzyskiego oraz z kopalń miedzi depresji północnosudeckiej i LGOM. W Sudetach Wschodnich bogate w cynk są osady dopływu Nysy Kłodzkiej – Bystrzycy Dusznickiej (do 1894 mg/kg) i potoku Trująca (Złoty Jar) koło Złotego Stoku (do 2869 mg/kg).

Na Niżu Polskim wzbogacenia w cynk występują w osadach na obszarach większych aglomeracji miejskich lub w rejonach koncentracji przemysłu (okolice Warszawy, Łodzi, Wrocławia, Bydgoszczy, Białegostoku itp.). Dość rozległa anomalia występuje w zlewni Proсны (między Kaliszem i Ostrowem Wielkopolskim – do 2111 mg/kg). Silną anomalię lokalną (17 082 mg/kg cynku) stwierdzono też w aluviach niewielkiego potoku Mikośka w pobliżu elektrowni Połaniec.

Wody powierzchniowe. Zawartości cynku w badanych wodach są zróżnicowane regionalnie i mieszczą się w szerokich granicach $<5\text{--}16\,414\ \mu\text{g}/\text{dm}^3$; średnio $36\ \mu\text{g}/\text{dm}^3$. W południowo-zachodniej części kraju zawartości są najczęściej w zakresie $30\text{--}120\ \mu\text{g}/\text{dm}^3$, a w Polsce wschodniej i północnej od <5 do $30\ \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Na Niżu Polskim wyróżnia się szereg anomalii antropogenicznych, zwykle lokalnych. Zawartości cynku $>250\ \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (rzadziej $>1000\ \mu\text{g}/\text{dm}^3$) występują najczęściej w wodach drobnych cieków, co wskazuje na źródła zanieczyszczeń o niewielkim zasięgu. Obszary o wodach wzbogaconych w cynk to okolice Warszawy (zlewnia dolnej Wkry i Utraty) oraz okolice Kalisza i Ostrowa Wielkopolskiego (zlewnia Proсны). Rejony te częściowo pokrywają się z rejonami występowania osadów bogatych w cynk.

Na Górnym Śląsku rozkład stężeń cynku w wodach powierzchniowych jest bardzo podobny do rozkładu jego zawartości w osadach. Wzbogacenia prawdopodobnie są wywołane tymi samymi czynnikami – geologicznym (odpowiedzialnym za wysokie tło geochemiczne) oraz antropogenicznym (powodującym powstawanie większości anomalii). Anomalie o stężeniach powyżej $500\ \mu\text{g}/\text{dm}^3$ cynku występują w wodach w okolicach Miasteczka Śląskiego i Strzybnicy, na terenie Bytomia i Katowic, między Bukownem a Hutą ArcelorMittal (dawniej Katowice) oraz koło Chrzanova. Średnie stężenia cynku $>200\ \mu\text{g}/\text{dm}^3$ występują w wodach Baby, Bobrka, Białej Przemszy, Brynicy, Chechła i Sztoły (zlewnia Wisły) oraz Bytomki i Stoły (zlewnia Odry). Badania hydrogeochemiczne wód gruntowych (Serafin-Radlicz, 1972) prowadzone w północno-wschodniej części Górnego Śląska (Pomorzany–Bukowno) wykazały obecność cynku w wodach gruntowych do-

chodzącą do 1500 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Według tej autorki stężenia większe od 400 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ są wskaźnikiem geochemicznym występowania złóż rud cynku.

Na Dolnym Śląsku wody wzbogacone w cynk występują głównie koło Wałbrzycha i Nowej Rudy. Te wzbogacenia mogły się wiązać ze zrzutami wód kopalnianych z kopalń DZW.

PIERWIASTKI PROMIENIOTWÓRCZE

Cs CEZ ($^{137}\text{Cs} + ^{134}\text{Cs}$)

Przy badaniu rozmieszczenia koncentracji radioaktywnych izotopów cezu w Polsce należy brać pod uwagę następujące czynniki:

- podstawowa część cezu została wprowadzona do środowiska w wyniku opadu po awarii czarnobylskiej w kwietniu i maju 1986 r.;
- regionalny opad cezu po katastrofie czarnobylskiej był uzależniony od warunków meteorologicznych, natomiast inne czynniki, na przykład gatunek gleby, zdają się mieć znaczenie podrzędne;
- pewne ilości cezu mogą być związane z wojskowymi próbami nuklearnymi, zwłaszcza z lat 1959–1962.

Wyniki pomiarów wskazują, że ponad 90% powierzchni kraju charakteryzują bardzo małe koncentracje cezu, wahające się od 0,1 do 8 kBq/m^2 .

Największe skażenia cezem stwierdzono we wschodniej części Przedgórze Sudeckiego i Niziny Śląskiej. Skażenia te stanowią część strefy podwyższonych wartości cezu o przebiegu SW–NE, ciągnącej się od granicy polsko-czeskiej w Kotlinie Kłodzkiej przez Nysę, Opole, Radomsko aż po okolice Warszawy. W tej strefie wyróżniają się trzy obszary wybitnie anomalne:

- anomalia Opola, zajmująca powierzchnię około 4500 km^2 , charakteryzuje się największymi koncentracjami cezu w Polsce, dochodzącymi w rejonie Nysy do 96 kBq/m^2 ;
- anomalia Radomska o stężeniach do 20 kBq/m^2 , stwierdzona na północ od miasta ma niewielki zasięg;
- anomalia Warszawy, rozciągająca się pomiędzy Rawą Mazowiecką na południowym zachodzie a Wołominem na północnym wschodzie, w której koncentracje cezu w rejonie Pruszkowa i Wesolej sięgają 30 kBq/m^2 .

Poza tą strefą anomalii stwierdzono następujące obszary skażeń:

- w południowej części kraju, w Beskidzie Śląskim, Beskidzie Małym i w Kotlinie Oświęcimskiej o koncentracjach cezu do 25 kBq/m^2 ;
- w Karkonoszach oraz zachodniej części Przedgórze Sudetów w rejonie Pińska, do 25 kBq/m^2 ;

- we wschodniej części kraju, na Wysoczyźnie Siedleckiej i Wysoczyźnie Bielska Podlaskiego oraz pomiędzy Kockiem, Siedlcami a Czeremchą stwierdzono kilka niewielkich obszarowo pól, w których koncentracja cezu dochodzi do 100 kBq/m^2 w rejonie Nurzec–Milejczyce. Ku północnemu zachodowi skażenia podobnej wielkości zanotowano w Puszczy Kurpiowskiej koło Myszycy oraz na Pojezierzu Mazursko-Mrągowskim;
- pojedyncze wystąpienia cezu powyżej 15 kBq/m^2 zanotowano pomiędzy Ińskiem a Maszewem oraz w pobliżu Prabut.

Brak korelacji pomiędzy koncentracją cezu a typem gleby i rodzajem pokrycia terenu wskazuje, że elementem decydującym w rozmieszczeniu skażeń cezem na obszarze Polski były warunki meteorologiczne (Strzelecki i in., 1994b). Brak jest niestety odpowiednich map pogodowych z okresu 10 dni po awarii w Czarnobylu, które pozwoliłyby na prześledzenie kierunków mas powietrza oraz opadów i powiązanie tych danych ze stwierdzonymi koncentracjami cezu.

Dane o przemieszczaniu się skażonych mas powietrza na obszarze kontynentu europejskiego pozwalają na kilka wniosków:

1. W ciągu pierwszych 30 godzin po awarii masy skażonego powietrza przesuwały się w kierunku północno-zachodnim i nie objęły obszaru Polski. Dowodem na to są bardzo małe skażenia wschodniej części Suwalszczyzny i okolic Białegostoku.
2. W następnych dniach po 27 kwietnia 1986 r. kierunek przemieszczania się mas skażonego powietrza zmienił się na zachodni (wg danych białoruskich) i dotarły one nad obszar Polski. Z naszych danych wynika, że w tym okresie skażone powietrze dotarło na teren Polski poprzez Podlasie i północną Lubelszczyznę. Następnie masa powietrza wędrowała w kierunku NW poprzez wschodnią część Mazowsza i dotarła do Pojezierza Olsztyńsko-Mrągowskiego. Wielkość depozycji cezu z tych mas powietrza nie była duża (maks. $40\text{--}50 \text{ kBq/m}^2$). Anomalie miały charakter lokalny, a na większości obszaru koncentracje wahały się od 8 do 15 Bq/m^2 . Takie wielkości skażeń wiązały się z warunkami pogodowymi.
3. Zmiana warunków meteorologicznych spowodowała zmianę kierunku przesuwania się skażonych mas powietrza na południowo-zachodni. W dniach 30 kwietnia i 1 maja 1986 r. osiągnęła ona południowo-zachodnie obszary Polski, Czechy i południowe Niemcy, powodując na tym całym terenie znaczne skażenia cezem. Ich wielkość zależała od lokalnych warunków pogodowych, zwłaszcza opadów. Na Opolszczyźnie koncentracja cezu osiągnęła 100 kBq/m^2 , a w Bawarii 40 kBq/m^2 .

^{40}K POTAS

W przyrodzie występują trzy naturalne izotopy potasu, w tym 93,08% stanowi izotop ^{39}K , 6,91% – ^{41}K , a tylko 0,0119% promieniotwórczy izotop ^{40}K . Stosunki izotopowe potasu są stałe.

Analiza zdjęcia gamma-spektrometrycznego wykazuje, że średnia zawartość potasu na obszarze Polski wynosi 0,68%, a wartość maksymalna 2,8%. Największe zawartości zanotowano w Sudetach, Karpatach i Polsce północno-wschodniej.

Rozkład regionalny wyraźnie nawiązuje do geologii. Widoczne jest to zwłaszcza na przykładzie Sudetów. Największe zawartości izotopu potasu są związane z masywami granitoidowymi. W masywie Karkonoszy, który budują odmiany granitów bogatych w skalenie potasowe, zawartości potasu wahają się od 1,5 do 2,0%. Podobne zawartości są związane z granitami strzegomskimi. Najmniejsze zawartości (<0,75%) występują w utworach węglanowych wieku kredowego w Kotlinie Kłodzkiej.

W Karpatach zawartości ^{40}K wahają się pomiędzy 0,75 a 1,25%, wykazując słaby związek z przebiegiem struktur geologicznych. Zwracają uwagę bardzo małe zawartości potasu we wschodniej części zapadliska przedkarpackiego. Aluwia czwartorzędowe w dolinie Sanu i Tanwi zawierają <0,25% izotopu potasu. Pas zawartości <0,5% ciągnie się na zachód poprzez Niekę Nidziańską, północną część Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej aż po wschodnią część Niziny Śląskiej.

Na Wyżynie Lubelskiej i w Górach Świętokrzyskich zawartości są większe i sięgają 1,5%. Interesujący jest fakt, że największe zawartości związane są z pokrywami lessowymi zalegającymi na utworach kredowych na Lubelszczyźnie bądź na utworach paleozoicznych w Górach Świętokrzyskich. Podobne zawartości izotopu potasu (1,0–1,25%) występują w obrębie pokryw lessowych pomiędzy Krakowem, Miechowem a doliną Nidy.

Utwory czwartorzędowe Niżu Polskiego cechuje duże zróżnicowanie zawartości izotopu potasu. Najmniejsze ilości (<0,5%) zawierają aluwia, zwłaszcza holoceny, a największymi zawartościami wyróżniają się gliny lodowcowe moren czołowych zlodowacenia wisły zawierające duże ilości gładów. W północno-wschodniej Polsce w rejonie Lidzbarka Warmińskiego zawartości izotopu potasu sięgają 1,5%. Gliny zwałowe starszych zlodowaceń charakteryzują się zawartościami ^{40}K 0,75–1,25%, natomiast utwory fluwioglacjalne 0,5–0,75%.

eTh TOR

Skład izotopowy toru jest prostszy niż uranu, gdyż praktycznie ziemski tor w 100% składa się z izotopu ^{232}Th , który daje początek torowemu szeregowi promieniotwórczemu.

Rozkład przestrzenny toru w warstwie przypowierzchniowej wykazuje ogólne podobieństwo do rozkładów innych radionuklidów naturalnych. Średnia koncentracja toru dla obszaru całej Polski wynosi 2,2 mg/kg. Największe koncentracje rejestrowane są w Karpatach i Sudetach, a za-

wartości powyżej średniej występują także na Wyżynie Lubelskiej i Roztoczu oraz w południowej części Gór Świętokrzyskich. Na Nizinie Polskiej wartości >4 mg/kg toru występują na Żuławach i w Polsce północno-wschodniej, przede wszystkim w glinach lodowcowych najmłodszego zlodowacenia.

eU URAN

Koncentracje uranu w utworach powierzchniowych Polski wahają się w granicach od 0,1 do 13,3 mg/kg; wartość średnia wynosi 1,1 mg/kg. Koncentracje >2 mg/kg występują na obszarze Sudetów, Karpat, Gór Świętokrzyskich i Wyżyny Lubelskiej.

W Sudetach, które prawie w całości cechują wartości >2 mg/kg, wyróżnia się blok karkonosko-izerski ze średnimi zawartościami w granicach 3–5 mg/kg i maksymalnymi wskazaniami >13 mg/kg w pojedynczych lokalizacjach. Duże wartości mają również masywy granitoidowe Strzegomia i Strzelina. Najmniejsze wartości (<2 mg/kg) rejestrowane są w węglanowych osadach kredy górnej i kulmu karbonu dolnego w depresji śródsudeckiej. Obszar bloku przedsudeckiego wykazuje zmienne wartości koncentracji uranu. Generalnie utwory czwartorzędowe pokrywające utwory starsze mają wartości <2 mg/kg. Wyjątek stanowią lessy, w których maksymalne koncentracje sięgają 6 mg/kg (płat lessów na NNE od Wrocławia).

Zwarte obszary o zawartości uranu w granicach 2–4 mg/kg, znacząco przekraczającej średnią dla Polski, występują na obszarze fliszu karpackiego, co jest związane z dużym udziałem łupków w tych utworach, zwłaszcza bitumicznych łupków menilitowych.

Podobne koncentracje uranu zarejestrowano na obszarze Gór Świętokrzyskich, w ich części zbudowanej z utworów paleozoicznych i triasowych. Dotyczy to zarówno skał podłoża, jak i pokrywających je lessów. Północne obrzeżenie, zbudowane głównie z jurajskich utworów węglanowych charakteryzuje się koncentracjami <2 mg/kg.

Na uwagę zasługuje również pokryty lessami obszar południowo-wschodniej Lubelszczyzny i Roztocza, gdzie występują koncentracje uranu 2–4 mg/kg. Koncentracje do 7 mg/kg o ograniczonym rozprzestrzenieniu stwierdzono na osadach Wisłoki w okolicach Mielca. Te osady rzeczne, podobnie jak i lessy, wymagają dalszych szczegółowych badań.

W utworach polodowcowych Niziny Polskiej rzadko rejestrowano zawartości uranu >2 mg/kg. Są one zwykle związane z glinami lodowcowymi, zwłaszcza zlodowacenia wisły na Pojezierzu Mazurskim. Zdecydowana większość glin lodowcowych oraz utwory fluwiogłacjalne, eoliczne i holocenijskie osady rzeczne wykazują zawartości <2 mg/kg.

DAWKA PROMIENIOWANIA GAMMA

Moc dawki promieniowania gamma jest sumą promieniowania gamma pochodzącego od radionuklidów naturalnych: uranu ^{238}U , toru ^{232}Th i potasu ^{40}K oraz sztucznie wprowadzonych do środowiska izotopów cezu $^{137+134}\text{Cs}$, które są elementami skażającymi środowisko.

Średnia moc dawki promieniowania gamma dla obszaru Polski wynosi 30,9 nGy/h. Wyraźnie zaznacza się tendencja, że największe promieniowanie gamma rejestruje się w Polsce południowej (w Sudetach i Karpatach) oraz w Górach Świętokrzyskich i na Lubelszczyźnie. Obszary Polski centralnej i północnej charakteryzują się małymi wartościami całkowitej mocy dawki promieniowania gamma, z wyjątkiem części Mazur i Suwalszczyzny. Taki rozkład wielkości promieniowania jest uwarunkowany przede wszystkim budową geologiczną. Rozkład ten, biorąc pod uwagę wielkość kraju, tylko w niewielkim stopniu został zmieniony przez opad pyłu radioaktywnego po awarii w Czarnobylu.

Największe wartości dawki promieniowania gamma (>70 nGy/h) występują w Sudetach – na obszarze Karkonoszy i Gór Izerskich, na wychodniach karbonu i permu depresji śródsudeckiej, w masywie Śnieżnika, w Górach Żłotyach oraz w południowo-wschodniej części Przedgórze Sudeckiego (zachodnia Opolszczyzna). Jest to związane z obecnością na powierzchni skał zawierających zwiększone koncentracje naturalnych radionuklidów. W Karkonoszach i Górach Izerskich są to granitoidy, gnejsy i łupki krystaliczne, w depresji śródsudeckiej – skały osadowe (łupki, piaskowce) i wulkaniczne (riolity) permokarbonu, a w Górach Żłotyach i masywie Śnieżnika – prekambryjskie skały metamorficzne i magmowe. Ponadto na tych obszarach występuje kilka niewielkich złóż uranu i kilkadziesiąt miejsc mineralizacji uranowej i torowej. Jedynie na obszarze zachodniej Opolszczyzny duże wartości dawki całkowitej pochodzą w znacznej mierze od cezu poczarnobylskiego. Góry Kaczawskie i Góry Sowie wykazują moc dawki promieniowania gamma w granicach 50–70 nGy/h (prawie dwukrotnie większe od średniej krajowej).

Drugim zwartym obszarem o relatywnie dużych wartościach mocy dawki całkowitej jest obszar Karpat, które prawie w całości wykazują >40 nGy/h. Jest to związane z występowaniem na powierzchni utworów fliszowych, reprezentowanych głównie przez łupki ilaste i piaskowce drobnziarniste. Cechują je zwiększone zawartości uranu i potasu, co jest uwarunkowane ich składem petrograficznym. Monotonne wykształcenie litologiczne fliszu na obszarze Karpat powoduje, że dość wyrównane wartości, wahające się w przedziale 40–60 nGy/h, występują na znacznych obszarach.

Wartości mocy dawki w przedziale 40–70 nGy/h występują na Lubelszczyźnie i w Górach Świętokrzyskich. Na Wyżynie Lubelskiej jest to związane z utworami kredowymi oraz czwartorzędowymi pokrywami lessowymi. Szczególnie interesujące jest zjawisko zwiększonego promieniowania gamma na lessach, które ze względu na swój skład mineralny powinny charakteryzować się

małymi wartościami mocy dawki. W Górach Świętokrzyskich duże wartości mocy dawki koncentrują się na wychodniach paleozoiku, pokrytych we wschodniej części regionu cienką warstwą lessów.

Obszar Górnego Śląska charakteryzuje się wartościami wahającymi się w granicach 40–50 nGy/h.

Najmniejsze wartości mocy dawki całkowitej promieniowania gamma (20–30 nGy/h) dla utworów starszych od czwartorzędu, występujących na powierzchni, zarejestrowano na obszarze Jury Krakowsko-Częstochowskiej, zbudowanej z utworów wapiennych.

Pokryty utworami polodowcowymi teren Polski środkowej i północnej charakteryzuje się małymi wartościami mocy dawki (20–40 nGy/h). Mozaikowy obraz wartości odpowiada zmiennej litologii. Skala mapy pozwala na wyodrębnienie jedynie dużych jednostek litologicznych. Najmniejsze wartości dawki promieniowania gamma (20–30 nGy/h) są rejestrowane na obszarach pokrytych piaskami. Obejmują one swym zasięgiem Bory Dolnośląskie, obszary pradolin: warszawsko-berlińskiej i toruńsko-eberswaldzkiej, które są wypełnione osadami rzecznyymi i eolicznymi, Nizinę Szczecińską zbudowaną z namulów Odry i piasków wydmyowych, Puszcze Kurpiowską, Kotlinę Biebrzańską i Puszcze Augustowską pokryte piaskami sandrowymi, osadami rzecznyymi i eolicznymi. Bardzo małe wartości mocy dawki zostały zarejestrowane również na obszarach pokrytych osadami rzecznyymi Tanwi i dolnego biegu Sanu. Wśród utworów rzecznych osady tarasu zalewowego Wisły wykazały wartości maksymalne. Przyczyną jest przypuszczalnie skażenie wód Wisły przez zanieczyszczone radem zrzuty wód z górnos Śląskich kopalń węgla kamiennego.

Wysoczyzny morenowe, które są zbudowane z glin lodowcowych, charakteryzują się wartościami 30–40 nGy/h, a niekiedy >40 nGy/h. Największe wartości, sięgające 60 nGy/h, mają gliny lodowcowe zlodowacenia wisły występujące na Mazurach (okolice Kętrzyna) i Suwalszczyźnie, zawierające w swym składzie znaczne ilości narzutniaków granitoidowych.

PODSUMOWANIE

Współczesny stan geochemiczny powierzchniowych środowisk Ziemi w Polsce (gleb, osadów śródlądowych zbiorników wodnych i wód powierzchniowych) jest ukształtowany przez czynniki naturalne (przyrodnicze) oraz przez gospodarczą, niekiedy wielowiekową, działalność człowieka.

Czynnikiem przyrodniczym decydującym o chemizmie badanych środowisk jest budowa geologiczna, a szczególnie skład chemiczny skał odsłaniających się na powierzchni lub leżących na niewielkiej głębokości. W procesach egzogenicznych (powierzchniowych) skały ulegają wietrzeniu fizycznemu i chemicznemu, zaś produkty tego wietrzenia w postaci fazy stałej (aluwium i inne osady)

dy) i ciekłej są przemieszczane strumieniami i rzekami do jezior i mórz, dając początek nowym formacjom skalnym. W tych procesach wielką rolę odgrywa biosfera, gdyż ze zwietrzeliny skał przy współdziałaniu żywych organizmów i wody powstają gleby.

Pierwiastki uruchomione w procesach egzogenicznych biorą udział w cyklach biogeochemicznych zewnętrznych geosfer Ziemi (powietrze, gleby, wody podziemne i powierzchniowe). Zawartość pierwiastków chemicznych w tych elementach środowiska zależy od rodzaju i składu chemicznego skał podłoża, właściwości chemicznych poszczególnych pierwiastków, warunków hydrogeologicznych i klimatycznych. Spośród wymienionych najważniejszą rolę odgrywa budowa geologiczna.

Działalność gospodarcza człowieka spowodowała istotne zmiany w przebiegu naturalnych procesów przyrodniczych, szczególnie w okresie ostatnich 200 lat, za sprawą rewolucji przemysłowej i technicznej oraz rozwoju wysoko wydajnego rolnictwa.

Zmiany pierwotnych stosunków geochemicznych zaznaczyły się głównie w największych i najgęściej zaludnionych obszarach aglomeracji miejskich, będących równocześnie miejscami szczególnej koncentracji przemysłu. Zanieczyszczenie środowiska związkami chemicznymi zachodzi za sprawą emisji przemysłowych, transportu drogowego i kolejowego, ścieków przemysłowych i komunalnych. Zazwyczaj zanieczyszczenie ogranicza się do bliskiego otoczenia, lecz niekiedy sięga też daleko od źródeł emisji.

Nadmierne lub nieumiejętne stosowanie zabiegów agrochemicznych prowadzi do zakwaszenia gleb oraz do zanieczyszczeń wód gruntowych i powierzchniowych fosforem, potasem i siarczanami. Stosując odkwaszanie gleb za pomocą wapna uzyskanego z odpadów pogórnich ze złóż cynkowo-ołowiowych lub złóż siarki, zanieczyszczono gleby cynkiem, ołowiem i kadmem lub strontem.

Przedstawione na mapach rozkłady pierwiastków w glebach, osadach i wodach powierzchniowych wskazują na złożony krajobraz geochemiczny Polski. W naturalnym tle geochemicznym szeregu pierwiastków wyraźnie wyróżniają się dwie prowincje geochemiczne: północna i południowa, związane z budową geologiczną kraju. Prowincje wydzielono wzorując się na propozycji klasyfikacji stosowanej w badaniach środowiska (Xie, Binchuan 1993; Danrley i in., 1995). Ilość informacji (gęstość opróbowania), na podstawie których wykonano mapy geochemiczne, jest zbyt mała dla bardziej szczegółowego podziału. Sudety i Górny Śląsk należą do megaprowincji geochemicznej bloku czeskiego, natomiast Karpaty – do megaprowincji karpackiej (ewentualnie alpejskiej).

Dla geochemicznej prowincji południowej, obejmującej Sudety, Górny Śląsk i Karpaty, charakterystyczne są większe zawartości prawie wszystkich pierwiastków w glebach w porównaniu

z pozostałą częścią kraju, o wyraźnie mniejszych przeciętnych ilościach. W Sudetach gleby rozwinięte są na skałach magmowych i metamorficznych, często z bogatym inwentarzem pierwiastków śladowych i licznymi przejawami mineralizacji kruszcowej. W Karpatach i na Górnym Śląsku w podłożu gleb występują utwory fliszowe i molasowe zawierające materiał pochodzenia magmowego. Na Górnym Śląsku dodatkowymi elementami wpływającymi na obraz geochemiczny regionu są formacja węglonośna i utwory kruszconośne triasu. Większe zawartości pierwiastków w glebach południowej Polski można wiązać również z ich składem granulometrycznym. W przeważającej części są to gleby gliniaste, o większej pojemności sorpcyjnej niż gleby piaszczyste Niziny Polskiej (prowincji północnej). Wpływ granulometrii gleb na zawartość w nich pierwiastków śladowych zaznacza się również w glebach na lessach w okolicach Rzeszowa i Przemyśla, na Wyżynie Lubelskiej, na Nizinie Wrocławskiej oraz w glebach aluwialnych delty Wisły.

Gleby geochemicznej prowincji północnej, obejmującej pozostałą część kraju, są wyraźnie ubogie w większość pierwiastków. Podłożem gleb tego obszaru są głównie glacialne i interglacialne utwory czwartorzędowe, związane ze zlodowaceniami. Obszarem alimentacji utworów glacialnych Niziny Polskiej jest głównie Skandynawia, z dominującymi w swej budowie skałami magmowymi i metamorficznymi. Gleby rozwinięte na utworach glacialnych najmłodszego zlodowacenia wyróżniają się nieco zwiększonymi zawartościami niektórych pierwiastków (chromu, rtęci, magnezu, niklu, fosforu, tytanu, wanadu i itru). Większe zawartości pierwiastków są tu związane z najslabszym wylugowaniem oraz większym udziałem skał krystalicznych w materiale pochodzenia polodowcowego.

W krajobrazie geochemicznym ważną rolę odgrywają również najmłodsze, holocenijskie mady i ropy akumulacji rzecznej.

Obraz geochemiczny osadów Polski potwierdza podział na dwie prowincje geochemiczne. W prowincji południowej występują dodatkowo charakterystyczne różnice między Karpatami a Sudetami i Górnym Śląskiem. Dla osadów Karpat charakterystyczna jest asocjacja kobalt–chrom–miedź–żelazo–magnez–nikiel–wanad, prawdopodobnie związana z dużym udziałem produktów wulkanizmu zasadowego w utworach fliszowych. W Sudetach i na Górnym Śląsku dodatkowo obecne są arsen, beryl, ołów, tytan i cynk, obrazujące odmienną metalogeniczną.

Określenie zróżnicowania naturalnego tła geochemicznego wód powierzchniowych wielu pierwiastków – arsenu, kadmu, kobaltu, chromu, litu, niklu, ołowiu, tytanu, wanadu i itru – nie było możliwe ze względu na zbyt małą granicę wykrywalności w zastosowanej procedurze analitycznej. W przypadku innych pierwiastków wpływ czynników antropogenicznych w znacznym stopniu zatępił pierwotne stosunki. Dla niektórych pierwiastków możliwe było jednak wyróżnienie anomalii

regionalnych i lokalnych, pochodzenia zarówno naturalnego, jak i antropogenicznego, oraz anomalii mieszanych antropogeniczno-naturalnych.

Do interesujących regionalnych anomalii geochemicznych w wodach powierzchniowych należą anomalie strontu w Niece Nidziańskiej, na Wyżynie Lubelskiej (okolice Chełma, Zamościa i Tomaszowa Lubelskiego) oraz w okolicach Tarnobrzega. Na anomalie naturalne strontu w rejonie Tarnobrzega i Staszowa nałożyła się anomalia antropogeniczna związana z wydobywaniem siarki. Anomalie strontu pokrywają się z obszarami o dużych zawartościach wapnia w glebach i wodach. Pochodzenie anomalii strontu na Wyżynie Lubelskiej, zbudowanej z węglanowych utworów kredowych, wymaga bliższego wyjaśnienia. Wzbogacenie w stront w tym rejonie może być związane z domieszką materiału tufogenicznego w utworach kredowych, o czym świadczy wyraźne zwiększenie tła geochemicznego niektórych pierwiastków w glebach (kobaltu, chromu, miedzi, żelaza, niklu i tytanu). W okolicach Tarnobrzega występowanie strontu jest związane z eksploatacją siarki rodzimej.

Najważniejsza geochemiczna anomalia regionalna (głównie cynku, ołowiu i kadmu) występuje na Górnym Śląsku (Lis, Pasieczna, 1995a). Rejon ten wyróżnia się na tle krajobrazu geochemicznego powierzchniowych środowisk Polski intensywnością zachodzących zjawisk, a ich wpływ sięga niekiedy daleko poza jego granice. Głównym czynnikiem kształtującym stosunki geochemiczne jest tu budowa geologiczna i związane z nią występowanie na stosunkowo niewielkim obszarze (ok. 5000 km²) jednych z największych w Europie złóż rud cynkowo-ołowiowych oraz węgla kamiennego. Obecność tych złóż była głównym czynnikiem powstania aglomeracji górnośląskiej – największej i najgęściej zaludnionej w Polsce. Specyfika geochemiczna tego rejonu wyróżniała go na pewno już w czasach przedhistorycznych, kiedy to brak było działalności gospodarczej człowieka lub była ona prowadzona na niewielką skalę. Niewątpliwie już wtedy w środowiskach powierzchniowych (glebach, aluwiach, wodach powierzchniowych i podziemnych oraz roślinach) musiały zaznaczać się intensywne anomalie ołowiu, cynku i kadmu, powstałe w wyniku procesów hipergenicznych na wychodniach skał kruszonośnych. Obecnie niewiele możemy powiedzieć o intensywności i rozprzestrzenieniu tych anomalii, gdyż ich pierwotny charakter został przeobrażony przez intensywną działalność człowieka, szczególnie w ciągu ostatnich dwóch stuleci. Na intensywność zmian pod wpływem antropopresji mogą wskazywać badania kopalnych i współczesnych aluwiów górnej Wisły w okolicy Krakowa (Klimek, Macklin, 1991) pokazujące, że zawartości kadmu, cynku i ołowiu w tych utworach wzrosły kilkaset razy w okresie ostatnich 150–200 lat.

Współczesny obraz geochemiczny środowiska, uwarunkowany zarówno przez czynniki naturalne, jak i antropopresję, cechuje się specyficznymi asocjacjami pierwiastków chemicznych związanych z dwoma głównymi źródłami: górnictwem, przeróbką i hutnictwem rud cynkowo-

ołowiowych oraz górnictwem węgla kamiennego i związanym z nim przemysłem energetycznym (koksownie, elektrownie, hutnictwo).

Górnictwo i przemysł metalurgiczny są odpowiedzialne za zanieczyszczenia osadów i wód powierzchniowych, szczególnie dużych rzek, metalami (głównie ołowiem, cynkiem, kadmem, srebrem, manganem, a w mniejszym stopniu arsenem, miedzią, barem i strontem) oraz siarką. Do tej kategorii zanieczyszczeń należy zaliczyć również bardzo silne skażenia gleb ołowiem, cynkiem i kadmem, niekiedy również srebrem, w pobliżu dawnych i współczesnych zakładów metalurgicznych oraz hałd pogórnich. Za wysokie tło geochemiczne metali w glebach całego rejonu głównie odpowiedzialne są jednak duże koncentracje tych pierwiastków w podłożu geologicznym. Źródłem pierwiastków w małych zbiornikach wodnych jest spływ powierzchniowy z najbliższego otoczenia. Punktowe źródła zanieczyszczeń powodują skażenia wód i osadów rzek regionu, a w konsekwencji zanieczyszczają wody i aluwia Wisły i Odry, sięgając niekiedy bardzo daleko od obszaru alimentacji.

Górnictwo węgla kamiennego i związany z nim przemysł energetyczny są odpowiedzialne za zanieczyszczenia wód sodem, potasem, siarczanami, borem, barem, strontem, manganem i żelazem. Wpływ górnictwa węglowego na skład aluwii i innych osadów wydaje się mniejszy, choć okruchy węgla notowane są w nich daleko od źródła. Podobnie jak w przypadku pierwiastków związanych z górnictwem kruszcowym, pierwiastki tej asocjacji zaznaczają się w wodach Wisły i Odry daleko od źródeł alimentacji, a główna masa chlorków sodu odprowadzanych przez te rzeki do Bałtyku pochodzi z Górnego Śląska. Innymi źródłami zanieczyszczeń środowiska są ścieki komunalne i niezwiązane z górnictwem ścieki przemysłowe, komunikacja drogowa i kolejowa oraz rolnictwo. Rolnictwo wydaje się w części odpowiedzialne za wielkoobszarowe zanieczyszczenia wód powierzchniowych fosforem. Innymi, punktowymi źródłami fosforu w wodach są ścieki komunalne i przemysłowe.

Regionalna anomalia związana z eksploatacją, przeróbką i hutnictwem miedzi występuje w Legnicko-Głogowskim Okręgu Miedziowym i na obszarze niecki śródsudeckiej. Ma ona charakter wybitnie antropogeniczny i wymaga bardziej szczegółowych badań w celu określenia jej dokładnego zasięgu i intensywności. W glebach zaznacza się ona głównie w postaci silnych anomalii miedzi i ołowiu, a w osadach – jako anomalie srebra, arsenu, miedzi i ołowiu.

Lokalne anomalie geochemiczne mają na ogół naturę geologiczną (głównie w Sudetach) i antropogeniczną (głównie na Niziu Polskim). Do tego typu anomalii lokalnych w Sudetach należy anomalia arsenowa Złotego Stoku, związana z występowaniem rud zawierających arsenopiryt i ich eksploatacją. Specyfika zanieczyszczeń pogórnich ma to do siebie, że odpowiedzialność za ich powstanie często spada na przeszłe pokolenia. Prymitywna eksploatacja, wzbogacanie i przetwa-

rzanie rud metali prowadzone w przeszłości spowodowały powstanie bardzo silnych ognisk zanieczyszczeń substancjami niekiedy toksycznymi. Przykładem może być okolica kopalni rud metali w Złotym Stoku.

Anomalie antropogeniczne występują w obszarach miast i najwyraźniej zaznaczają się zanieczyszczeniem środowiska przez związki ołowiu, chromu, miedzi, cynku, niekiedy rtęci i innych pierwiastków. Są one najbardziej wyraziste w osadach wodnych.

Stopień zanieczyszczeń gleb uprawnych Polski jest niewielki. Jedynie 0,86% próbek gleb uprawnych zawierało arsen w ilości 20–50 mg/kg, zaś 0,19% – >50 mg/kg. Podobnie tylko 0,13% próbek zawierało miedź w ilościach 100–200 mg/kg i 0,18% – >200 mg/kg. Poza Górnym Śląskiem 2,28% próbek gleb uprawnych zawiera kadm w ilości 1–5 mg/kg, 0,43% gleb zawiera 100–1000 mg/kg (wartość tolerowana) i 0,78% – >1000 mg/kg, dla cynku 0,25% próbek zawiera od 300 do <=600 mg/kg i 0,10% – >600 mg/kg.

Dla gleb uprawnych Górnego Śląska w przypadku ołowiu, cynku i kadmu sytuacja jest groźniejsza. Spośród próbek gleb uprawnych pobranych z obszaru 6290 km², próbki zawierające metale w ilościach tolerowanych stanowią dla Pb – 15,21%, Zn – 8,44% i Cd – 53,60%, natomiast w ilościach toksycznych odpowiednio dla Pb – 0,78%, Zn – 5,19% i Cd – 8,6%. Zanieczyszczenia te mają w znacznym stopniu charakter powierzchniowy i szybko zanikają wraz z głębokością (oprócz obszarów bezpośrednich wychodni dolomitów kruszonośnych lub głęboko sięgających zanieczyszczeń w pobliżu hut metali).

Optymistyczna ocena zanieczyszczeń gleb uprawnych nie może przesłonić faktu, że zróżnicowanie geochemiczne osadów i wód powierzchniowych sygnalizuje stopniowe pogarszanie się stanu środowiska. Dotyczy to szczególnie wód powierzchniowych. O ile za degradację wód dużych rzek odpowiedzialne są głównie punktowe źródła zanieczyszczeń, o tyle za wysokie stężenia niektórych pierwiastków lub związków (takich jak fosfor, potas, siarczany) odpowiedzialny jest głównie spływ, o czym świadczą wysokie zawartości tych pierwiastków również w znacznej części małych zbiorników wodnych. Prawdopodobnym sprawcą tych zanieczyszczeń jest przede wszystkim rolnictwo. Wysoka czystość wód jezior Pojezierza Mazurskiego i Pojezierza Pomorskiego wynika prawdopodobnie z faktu, że jeziora te występują w otoczeniu lasów, gdzie nie prowadzi się nawożenia mineralnego.

LITERATURA

- ANDRUSZCZAK E., CZUBA R., 1984 – Wstępna charakterystyka całkowitej zawartości makro- i mikroelementów w glebach polskich. *Rocz. Glebozn.*, **35**, 2: 61–78.
- ANDRUSZCZAK E., KOZUB K., STRĄCZYŃSKI S., RADWAN B., WALCZYK K., 1984 – Wpływ emisji fabryki nawozów fosforowych w Uboczu na zawartość fluoru i siarki w glebach i roślinach uprawnych. *Rocz. Glebozn.*, **35**, 3/4: 117–126.
- ANDRUSZCZAK E., STRĄCZYŃSKI S., CZERNIAWSKA W., RADWAN B., 1986 – Zawartość niektórych składników w glebach i roślinach uprawnych znajdujących się pod wpływem emisji huty miedzi. *Rocz. Glebozn.*, **37**, 4: 47–66.
- BANAŚ M., 1967 – Złoże rudy arsenowej w Czarnowie. *Prz. Geol.*, **15**, 5: 239.
- BANAŚ M., KUCHA M., MAYER W., PIESTRZYŃSKI A., 1980 – Możliwości skażenia środowiska niektórymi metalami ciężkimi w obszarach eksploatacji górniczej. *Zesz. Nauk. AGH Soz. Sozotech.*, **816**, 15: 15–18.
- BIAŁACZEWSKI A., 1987 – Rudy darniowe. W: Budowa geologiczna Polski. t. 6. Złóża surowców mineralnych. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- BIERNACKA E., LIWSKI S., 1986 – Pierwiastki śladowe w glebach wokół rafinerii płockiej. *Rocz. Glebozn.*, **37**, 1: 91–99.
- BODIŠ D., RAPANT S., 1999 – Geochemical atlas of the Slovak Republic. Part VI: Stream sediments. Ministry of the Environment of the Slovak Republic, Bratislava.
- BOJAKOWSKA I., 1994 – Wpływ czynnika antropogenicznego na procesy geochemiczne w powierzchniowych warstwach litosfery. *Instr. i Metody Bad. Geol.*, **53**.
- BOJAKOWSKA I., BORUCKI J., 1992 – Anomalie arsenowe koło Baligrodu i Nowego Łupkowa (Karpaty). *Kwart. Geol.*, **36**, 4: 469–480.
- BOJAKOWSKA I., SOKOŁOWSKA G., 1993 – Monitoring geochemiczny osadów wodnych Polski. *Pr. Miner. Kom. Nauk Miner. PAN*, **83**: 13–16.
- BOJAKOWSKA I., SOKOŁOWSKA G., 1994 – Wyniki monitoringu geochemicznego osadów wodnych Polski w latach 1991–1993. PIOŚ, Warszawa.
- BOJAKOWSKA I., SOKOŁOWSKA G., SZTYRAK T., 1992 – Metale ciężkie we współczesnych osadach aluwialnych Wisły, Odry, Warty i Bugu. *Prz. Geol.*, **40**, 6: 373–377.
- BOLEWSKI A., NEY R., SMAKOWSKI T. (red.), 1994 – Bilans gospodarki surowcami mineralnymi w Polsce na tle gospodarki światowej. Centrum PPGSMiE PAN, Kraków.
- BØLVIKEN B., BERGSTRÖM J., BJÖRKLUND A., KONTIO M., LEHMUSPELTO P., LINDHOLM T., MAGNUSSON J., OTTESEN R.T., STEENFELT A., VOLDEN T., 1986 – Geochemical Atlas of Northern Fennoscandia, scale 1:4 000 000. Nordic Council of Ministers.
- BOŃDA R., 2012 – Baryt i fluoryt. W: Surowce mineralne Polski. <http://geoportal.pgi.gov.pl>
- BORKOWSKI J., MAZUR B., SZERSZEŃ L., 1991 – Kształtowanie się metali ciężkich w glebach łąkowych w rejonie huty miedzi Głogów. *Mat. Konf. Geologiczne aspekty ochrony środowiska*: 77–81. AGH, Kraków.
- BUŁA Z., ZDANOWSKI A., 1993 – Węgiel kamienny. W: Zasoby perspektywiczne kopalin Polski wg stanu na 31 XII 1990. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- CHMURA A., SZCZEŚNIAK H., 1990 – Zasiarczenie węgla kamiennego. W: Zasady ochrony i kształtowania środowiska przyrodniczego na obszarach eksploatacji złóż kopalin (red. S. Kozłowski). CPBP 04.10 (18), SGGW-AR, Warszawa.
- CHUDECKI Z., NIEDŹWIECKI E., 1987 – Akumulacja składników mineralnych w Zalewie Szczecińskim. *Rocz. Glebozn.*, **38**, 1: 85–90.
- CIEMNIEWSKA M., 1970 – Nikiel w glebach nad skałami ultrazasadowymi i zasadowymi w rejonie Woliborza, Sobótki i Przedborowej. *Kwart. Geol.*, **14**, 4: 647–663.
- CRITÉRES provisoires canadiens de qualité environnementale pour les lieux contaminés, 1991 – Rapport CCME-EPC-CS34. Le Conseil canadien des ministres de l'environnement. Ottawa.

- CYDZIK D., JAŃCZAK J., JAŚNIEWICZ E., KOROL R., SOKOŁOWSKA E., SOSZKA A., SZCZEPAŃSKI W., TRZOSIŃSKA A., WALEWSKI A. (red.), 1994 – Stan czystości rzek, jezior i Bałtyku. PIOŚ. Warszawa.
- CZAPOWSKI G., 2012 – Sól kamienna. W: Surowce mineralne Polski. <http://geoportal.pgi.gov.pl>
- CZARNOWSKA K., 1989 – Zawartość niektórych metali ciężkich w glebach wytworzonych z różnych utworów pyłowych. *Rocz. Glebozn.*, **40**, 2: 107–117.
- CZARNOWSKA K., GWOREK B., 1987 – Metale ciężkie w niektórych glebach środkowej i północnej Polski. *Rocz. Glebozn.*, **38**, 3: 41–57.
- CZARNOWSKA K., GWOREK B., 1988 – Zanieczyszczenie kadmem gleb Warszawy. *Rocz. Glebozn.*, **39**, 4: 129–133.
- CZARNOWSKA K., GWOREK B., 1991 – Stan zanieczyszczenia cynkiem, ołowiem i miedzią gleb Warszawy. *Rocz. Glebozn.*, **42**, 1/2: 49–56.
- CZARNOWSKA K., GWOREK B., KOZANIECKA T., LATUSZEK B., SZAFRAŃSKA E., 1983 – Heavy metal content in soils as indicator of urbanization. *Pol. Ecol. Stud.*, **9**, 1/2.
- CZARNOWSKA K., GWOREK B., MAJCHRZAK B., 1992 – Spatial distribution of lead, zinc, copper and manganese in Pabianice soils. *Ann. Warsaw Agricult. Univ. – SGGW, Agricult.*, **24**: 27–32.
- CZARNOWSKA K., WALCZAK J., 1988 – Distribution of zinc, lead and manganese in soils of Łódź City. *Rocz. Glebozn.*, **39**, 1: 19–27.
- CZERWIŃSKI Z., 1987 – The effect of highway traffic on abiotic environment. *Pol. Ecol. Stud.*, **13**, 3/4: 419–427.
- CZERWIŃSKI Z., PRACZ J., 1990 – Zawartość chromu, niklu i kadmu w powierzchniowej warstwie gleb Warszawy. *Mat. Sem. Problemy ochrony i kształtowania środowiska przyrodniczego na obszarach zurbanizowanych*. SGGW-AR, Warszawa: 80–86.
- ČURLIK J., ŠEFČIK P., 1999 – Geochemical atlas of the Slovak Republic. Soils. Ministry of the Environment of the Slovak Republic.
- DARNLEY A.G., BJÖRKLUND A., BØLVIKEN B., GUSTAVSSON N., KOVAL P.V., PLANT J.A., STEENFELT A., TAUCHID M., XIE XUEJING, GARRET R.G., HALL G.E.M., 1995 – A global geochemical database for environmental and resource management. Recommendations for International Geochemical Mapping. Final Report of IGCP 259. Earth Sciences 19, UNESCO Publishing, Ottawa.
- DERDZIŃSKA X., PAŁYS J., 1970 – Pochodzenie chlorków w wodach karbonu w świetle ilościowych obliczeń. *Kwart. Geol.*, **14**, 1: 29–42.
- DIRECTIVE du conseil du 12 juin 1986 relative á de l`environnement et notamment des sols, lors de l`utilisation des blues d`épuration en agriculture (86/278/CEE). Journal officiel des Communautés europeennes, No L181/6. Bruxelles.
- DOBRYŃSKI D., 1993 – Stężenia glinu w wodach źródeł Niecki Śródsudeckiej. W: *Współczesne problemy hydrogeologii*. t. 6: 47–55.
- DROZD J., KOWALIŃSKI S., LICZNAR M., 1984 – Strefowe zanieczyszczenie gleb Cu, Zn i S oraz zmiany erozyjne pokrywy glebowej w rejonie oddziaływania huty miedzi. *Rocz. Glebozn.*, **35**, 1: 33–47.
- DUBIŃSKA E., 1982 – Wpływ przemysłu cementowego na gleby na przykładzie Kombinatu Cementowo-Wapienniczego Warta w Działoszynie. *Zesz. Nauk. AGH, Sozol. Sozotech.*, **684**, 14: 119–127.
- DUDKA S., 1993 – Baseline concentrations of As, Co, Cr, Cu, Ga, Mn, Ni and Se in surface soils, Poland. *Appl. Geochem.*, Suppl. Iss., **2**: 23–28.
- DYLAŁG J., 2012 – Surowce skalne i inne. W: *Surowce mineralne Polski*. <http://geoportal.pgi.gov.pl>
- DZIEDZIC H., 1989 – Petrography of amphibolites occurring near Bielawa. *Acta Univ. Wratisl., Pr. Geol.-Miner.*, **1113**, 17: 107–114.

- DZIEKOŃSKI T., 1972 – Wydobywanie i metalurgia kruszców na Dolnym Śląsku od XIII do połowy XX wieku. Ossolineum, Wrocław.
- EIKMANN Th., KLOKE A., 1991 – Nutzungs- und schutzgutbezogene Orientierungswerte für (Schad-)Stoffe in Böden. *Mitt. VDLUFA* **1**: 19–26.
- EK J., 1974 – Trace elements in till, vegetation and water over a sulphide ore in Vasterbotten County, Northern Sweden. *Sveriges Geologiska Undersökning. Ser. C*, 698, Arsbok **68**, 5.
- FAUTH H., HINDEL R., SIEWERS U., ZINNER J., 1985 – Geochemischer Atlas Bundesrepublik Deutschland. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe. Hannover.
- FEDAK J., 1970 – Rudy niklu. W: Geologia i surowce mineralne Polski (red. R. Osika). *Biul. Inst. Geol.*, **251**: 690–693.
- FREEDMAN B., 1989 – Environmental ecology. Academic Press. Inc. San Diego, California.
- FUGE R., PEARCE F.M., PEARCE N.J.G., PERKINS W.T., 1991 – Geochemistry of Cd in secondary environment near abandoned metalliferous mines, Wales. *Appl. Geochem.*, Suppl. Iss. **2**: 29–35.
- GAJOWIEC B., RÓŻKOWSKI J., 1988 – Charakterystyka stopnia zasolenia wód zlewni górnej Wisły. *Kwart. Geol.*, **32**, 3/4.
- GARLICKI A., 1979 – Sedymentacja soli miocénskich w Polsce. *Pr. Geol. Pol. Akad. Nauk, Kom. Nauk Geol.*, **119**: 1–67.
- GIERCUSZKIEWICZ-BAJTLIK M., 1992 – Program ochrony Zbiornika Sulejowskiego. *Gosp. Wodna*, **9**: 208–213.
- GÓRECKA E., HNATYSZAK K., PASŁAWSKI P., 1993 – Metody analityczne zastosowane w Centralnym Laboratorium Chemicznym przy opracowywaniu atlasów geochemicznych. *Prz. Geol.*, **41**, 10: 719–721.
- GRACZYK A., KONARSKI J., RADOMSKA K., DŁUGASZEK M., SOBSZYŃSKA K., 1992 – Glin. Nowa trucizna środowiska. PIOŚ. Warszawa.
- GRZECHNIK Z., 1978 – Historia dotychczasowych poszukiwań i eksploatacji. W: Poszukiwanie rud cynku i ołowiu na obszarze śląsko-krakowskim. *Pr. Inst. Geol.*, **83**: 23–42.
- GUCWA I., PELCZAR A., 1986 – Minerale polskich Karpat. Inst. Geol., Warszawa.
- GUCWA I., WIESER T., 1980 – Geochemia i mineralogia skał osadowych fliszu karpackiego zasobnych w materię organiczną. *Pr. Miner. Kom. Nauk. Miner. PAN*, **69**: 1–43.
- GULBICKA B., 1993 – Proekologiczne zorientowanie polityki rolnej w Polsce na przełomie XX i XXI wieku. Inst. Ekon. Roln. i Gosp. Żywn., Warszawa.
- GUNIA P., 1992 – Petrologia skał ultrazasadowych z masywu Braszowic-Brzeźnicy (blok przedsudecki). *Geol. Sudetica*, **26**, 1/2: 119–170.
- GWOREK B., 1985a – Pierwiastki śladowe (Mn, Zn, Cr, Cu, Ni, Co, Pb i Cd) w glebach uprawnych wytworzonych z glin zwałowych i utworów pyłowych północno-wschodniego regionu Polski. *Rocz. Glebozn.*, **36**, 2: 33–59.
- GWOREK B., 1985b – Pierwiastki śladowe w glebach uprawnych wytworzonych z utworów pyłowych północno-wschodniego regionu Polski. *Rocz. Glebozn.*, **36**, 3: 41–50.
- GWOREK B., 1986 – Zawartość rozpuszczalnych pierwiastków śladowych w glebach wytworzonych z glin zwałowych. *Rocz. Glebozn.*, **37**, 1: 79–90.
- GWOREK B., 1990 – Tytan w glebach uprawnych północno-wschodniej Polski. *Rocz. Glebozn.*, **41**, 3/4: 49–57.
- HARAŃCZYK C., 1972 – Mineralizacja kruszczowa dolnocechsztyńskich osadów euksenicznych monokliny przedsudeckiej. *Arch. Miner.*, **30**, 1/2: 13–144.
- HELIOS-RYBICKA E., 1994 – Environmental impact of mining and smelting industries of Poland. 3rd Intern. Symp. on Environmental geochemistry. Kraków.
- HELIOS-RYBICKA E., WARDAS M., 1989 – Metale ciężkie w dolinie Wisły i jej dopływów w rejonie Krakowa. *Prz. Geol.*, **37**, 6: 327–329.

- HUYSSSEN A., 1863 – Über das unweit Waldenberg entdeckte Quecksilbervorkommen. *Jber. Schles. Ges. Vater. Kult.* Bd **41**.
- JANIEC J., 1993 – Przyrodnicza ocena wpływu kanału Wieprz-Krzna na jakość hydrosfery Pojezierza Łęczyńsko-Włodawskiego. *Gosp. Wodna*, **2**: 36–42.
- JASKÓLSKI S., 1967 – Złoża cyny w Gierczynie. *Prz. Geol.*, **15**, 5: 238.
- JAWORSKI W., 1995 – Kierunki działań sektora paliwowo-energetycznego wynikające z polityki ekologicznej państwa. Mat. Konf. Węgiel i energetyka. Bielsko Biała.
- JĘCZMYK M., MARKOWSKI W., 1990 – Koncentracje antropogeniczne czy okruszcowanie As, Ba na obszarze bloku przedsudeckiego. *Prz. Geol.*, **38**, 12: 541–546.
- JĘDRZAK A., CZYRSKI T., 1990 – Zawartość metali ciężkich w wodzie i osadzie dennym Odry na odcinku Nowa Sól–Kostrzyń. *Gosp. Wodna*, 12: 280–284.
- KABATA-PENDIAS A., BOLIBRZUCH E., 1979 – Pierwiastki śladowe w wodach dorzecza Bystrzej (Wyżyna Lubelska). *Rocz. Glebozn.*, **30**, 1: 107–123.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H., 1979 – Pierwiastki śladowe w środowisku biologicznym. Wyd. Geol., Warszawa.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H., 1999 – Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN, Warszawa.
- KADŪNAS V., BUDAVIČIUS R., GREGORAUSKIENE V., KATINAS V., KLIAUGIENE E., RADZEVIČIUS A., TARAŠKEVIČIUS R., 1999 – Geochemical atlas of Lithuania. Geological Survey of Lithuania. Geol. Inst., Vilnius.
- KARWAN K., 1983 – Żelazo i mangan w płytkich wodach podziemnych Karpat i ich przedgórze na zachód od linii Dunajca. *Kwart. Geol.*, **27**, 4: 811–821.
- KASIŃSKI J., 2011 – Węgiel brunatny. W: Bilans perspektywicznych zasobów kopalin Polski wg stanu na 31 XII 2009 r. Min. Środ., Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- KASPRZYK A., OSMÓLSKI T., 1989 – Mineralizacja strontowa i jej związek z litofacjalnym wykształceniem osadów chemicznych miocenu w okolicach Solca, Staszowa i Żurawicy. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **362**: 97–118.
- KERN H., PIETRAŚ B., 1981 – Decarbonization degree of Polish soils on basis of BIGLEB information system. *Rocz. Glebozn.*, **32**, 3:281–284.
- KIEKENS L., 1995 – Zinc. W: Heavy metals in soils (red. B.J. Alloway): 284–305. Blackie Academic & Professional, London.
- KLIMEK K., MACKLIN M., 1991 – Eksploatacja śląsko-krakowskich złóż cynku i ołowiu jako źródło metali ciężkich w aluwacjach górnej Wisły. Mat. Konf. Geologiczne aspekty ochrony środowiska: 167–171. AGH, Kraków.
- KOLJONEN T. (red.), 1992 – The Geochemical Atlas of Finland. Part 2: Till. Geol. Survey of Finland. Espoo.
- KONSTANTYNOWICZ E., 1967 – Okruszcowanie permu monokliny przedsudeckiej. *Prz. Geol.*, **171**, 6: 273–277.
- KOROL R., JAŚNIEWICZ E., BOŻEK A., SZYJKOWSKA U., ZELENT B., CZAPŁOŃSKI M., 1993 – Atlas zanieczyszczenia rzek w Polsce. Lata 1990–1992. Biblioteka Monitoringu Środowiska. PIOŚ, Warszawa.
- KOSMANN B., 1890 – Mineralien aus den niederschlesischen Erzrevieren. *Z. Deutsch. Geol. Ges.* Bd **42**.
- KOWAL A., KOWALSKI T., 1987 – Analiza gospodarowania wodami Odry w aglomeracjach miejsko-przemysłowych. *Gosp. Wodna* 7:153–155.
- KOWALSKI W.M., 1966 – Minerale skarnów magnezowych ze Złotego Stoku. *Pr. Miner. Komis. Nauk. Miner. PAN*, **5**: 23–44.
- KOWALSKI W., OSMÓLSKI T., PILICHOWSKA E., 1980 – Stroncjanit w złożu siarki kopalni Machów. *Arch. Miner.*, **36**, 2: 29–46.

- KRZOSKA T., 1981 – Bor, gal i wanad w osadach poziomów faunistycznych warstw brzeżnych w północno-zachodnim rejonie GZW i ich znaczenie dla diagnozy facjalnej tych osadów. Wyd. PŚl., Gliwice.
- KUCHARSKI R., MARCHWIŃSKA E., 1990 – Problemy zagrożenia terenów rolnych metalami ciężkimi w rejonie Olkusza. *Zesz. Nauk. AGH, Sozol. Sozotech.*, **1368**, 32: 123–141.
- KURCZABIŃSKI L., MAGDZIORZ A., SOKÓŁ W., 1995 – Aktualne kierunki działań w zakresie ograniczenia uciążliwości sektora paliwowo-energetycznego na środowisko naturalne. Mat. Konf. Węgiel i energetyka. Bielsko Biała.
- KWIECIŃSKA B., 1967 – Węgla skoksowane z Zagłębia Wałbrzyskiego. *Pr. Miner. Kom. Nauk. Miner. PAN*, **9**: 1–85.
- LAHERMO P., ILMASTI M., JUNTUNEN R., TAKA M., 1990 – The Geochemical Atlas of Finland. Part 1: The hydrogeochemical mapping of Finnish groundwater. Geol. Survey of Finland. Espoo.
- LASKOWSKI S., 1991 – Wstępne wyniki badań nad stanem zakwaszenia i zawartością siarki w glebach okolic Zgierza. Mat. Konf. Chemizm opadów atmosferycznych wód powierzchniowych i podziemnych. Łódź.
- LASKOWSKI S., SZOZDA B., 1985 – Niektóre właściwości chemiczne mad odrzańskich rejonu Przychowej. *Rocz. Glebozn.*, **36**, 3: 27–40.
- LENARTOWICZ L., 1994 – Atlas geochemiczny Kielc w skali 1:50 000. Centr. Arch. Geol. PIG-PIB, Oddz. Świętokrzyski, Kielce.
- LEŃCZOWSKA-BARANEK J., 1991 – Antropogeniczne wzbogacenie w metale ciężkie osadów górnej Wisły. Mat. Konf. Geologiczne aspekty ochrony środowiska: 177–181. AGH, Kraków.
- LIS J., 1992 – Atlas geochemiczny Warszawy i okolic 1:100 000. Państw. Inst. Geol. Warszawa.
- LIS J., PASIECZNA A., 1995a – Atlas geochemiczny Górnego Śląska 1:200 000. Państw. Inst. Geol. Warszawa.
- LIS J., PASIECZNA A., 1995b – Identyfikacja naturalnych i antropogenicznych anomalii geochemicznych w obszarze Górnego Śląska. Centr. Arch. Geol. PIG-PIB, Warszawa.
- LIS J., PASIECZNA A., 1995c – Atlas geochemiczny Krakowa i okolic 1:100 000. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- LIS J., SYLWESTRZAK H., 1986 – Minerality Dolnego Śląska. Inst. Geol., Warszawa.
- LISIAKIEWICZ S., 1969 – Budowa geologiczna i analiza mineralogiczna złoża miedzi w niecce grodzieckiej. *Biul. Inst. Geol.*, **217**: 5–99.
- LOREK E., 1993 – Kierunek i dynamika zmian procesów degradacji środowiska pod wpływem antropopresji w rejonie Górnego Śląska. Pr. Nauk. Akad. Ekon., Katowice.
- LUX W., 1993 – Long-term heavy metal and As pollution of soils, Hamburg, Germany. *Appl. Geochem.*, Suppl. Iss., **2**: 135–143.
- ŁANOWY T., WOJTOWICZ J., RZEWUSKA E., PRZEWŁOCKI J., 1989 – Wpływ wód zasolonych z Kombinatu Górniczo-Hutniczego Miedzi na jakość wód Odry w profilu Głogów. *Gosp. Wodna*, **3**: 63–68.
- ŁASZKIEWICZ A., 1957 – Siarka i celestyn z Tarnobrzega i Szydłowa. *Arch. Miner.*, **20**, 1–2.
- MACIASZEK W., 1983 – Mikroelementy (Mn, Zn, Cu, B i Mo) w glebach leśnych wytworzonych ze skał fliszu karpackiego. *Rocz. Glebozn.*, **36**, 3: 75–94.
- MACIOSZCZYK A., 1987 – Hydrogeochemia. Wyd. Geol., Warszawa.
- MALINOWSKI J. (red.), 1991 – Budowa geologiczna Polski. t. 7. Hydrogeologia. Inst. Geol., Warszawa.
- MALON A., TYMIŃSKI M., 2012 – Węgiel kamienny. W: Surowce mineralne Polski. <http://geoportal.pgi.gov.pl>
- MAŁECKA D., 1991 – Opady atmosferyczne jako ważny czynnik kształtujący chemizm wód podziemnych. *Prz. Geol.*, **39**, 1: 14–19.

- MAŁECKI J., 1988 – Wpływ antropopresji na stężenia mikroskładników w wodach Białego Dunajca. *Prz. Geol.*, **36**, 12: 713–717.
- MAŁECKI J., 1991 – Rola mikroskładników w ocenie antropogenicznych przekształceń chemizmu wód podziemnych. W: Współczesne problemy hydrogeologii. t. 4: 40–48. SGGW-AR, Warszawa.
- MAŃKOWSKA A., 1960 – O występowaniu grafitów w rejonie Stronia Śląskiego. *Prz. Geol.* **8**, 9: 485–486.
- MARCHWIŃSKA E., KUCHARSKI R., 1990 – Stan i prognoza zanieczyszczenia metalami gleb uprawnych województwa katowickiego. *Ochr. Środ.*, 1: 115–124.
- MERRINTON G., ALLOWAY B.J., 1994 – The transfer and fate of Cd, Cu, Pb and Zn from two historic metalliferous mine site in the U.K. *Appl. Geochem.*, **9**, 6: 677–687.
- MICHNA W. (red.), 1993 – Materiały źródłowe do raportu pilotowego o zanieczyszczeniach i skażeniach użytków rolnych, surowców żywnościowych i żywności w latach 1989-1992. t. 1. MRiGŻ, Komitet Doradczy Monitoringu Żywności i Płodów Rolnych. PIOŚ, Warszawa.
- MIKULSKI S., 2012 – Rudy niklu. W: Surowce mineralne Polski. <http://geoportal.pgi.gov.pl>
- MISZTAL M., SMAL H., 1980 – Skład chemiczny wód gruntowych i wyciągów glebowych w terenach różnie użytkowanych. *Rocz. Glebozn.*, **31**, 3/4: 271–279
- MISZTAL M., SMAL H., 1981 – Wzbogacenie gleb podwodnych rzeki Bystrzycy przez ścieki różnego pochodzenia na terenie miasta Lublina. *Rocz. Glebozn.*, **32**, 3: 229–235.
- MISZTAL M., SMAL H., 1991 – Wpływ rolniczego użytkowania gleby na skład chemiczny wód gruntowych. Mat. Konf. Geologiczne aspekty ochrony środowiska: 235–239. AGH, Kraków.
- MUSZER A., 1995 – Problem serpentynitów i serpentynizacji w Górach Żółtych. Mat. Konf. Góry Żółte – geologia, okruszcowanie, ekologia: 28–32. UWroc., Wrocław.
- NARĘBSKI W., 1964 – Petrochemia law puklistych Gór Kaczawskich i niektóre problemy petrogenyzy spilitów. *Pr. Muzeum Ziemi*, **7**: 69–206.
- NIŚKIEWICZ J., 1963 – Eksploatacja rudy niklu na Dolnym Śląsku. *Prz. Geol.*, **11**, 8: 393.
- NORMA branżowa BN – 75/9180-03, 1975 – Agrotechnika. Analiza chemiczno-rolnicza gleby. Oznaczanie wartości pH. Dziennik Norm i Miar 7/1975 poz.9. Warszawa.
- ORZEŁ-BIAŁY, 2012. <http://www.orzel-bialy.com.pl/>
- OSIKA R. (red.), 1987 – Geologia i surowce mineralne Polski. *Biul. Inst. Geol.*, **251**.
- OSIKA R., 1987 – Rudy żelaza. W: Budowa geologiczna Polski. t. 6. Złóża surowców mineralnych. Inst. Geol., Warszawa.
- OSMÓLSKI T., 1962 – Wstępne wyniki badań prowadzonych w rejonie dawnej kopalni siarki w Posądku. *Kwart. Geol.*, **6**, 2: 416–417.
- OSMÓLSKI T., 1969 – Siarka w zapadlisku przedkarpackim w latach 1415–1921. *Kwart. Geol.*, **13**, 1: 233–252.
- OSMÓLSKI T., 1986 – Geneza strefowości występowania minerałów strontu i baru w złożach siarki Piaseczno-Machów-Jeziórko. *Prz. Geol.*, **34**, 7: 353–359.
- OSMÓLSKI T., 1987 – Stront. W: Budowa geologiczna Polski. Złóża surowców mineralnych. t. 6. Inst. Geol., Warszawa.
- PARAFINIUK J., 1987 – Stront i bar w siarkonośnych utworach miocenu północnej części zapadliska przedkarpackiego. *Arch. Miner.*, **43**, 1: 87–143.
- PARAFINIUK J., 1989 – Minerale strontu i baru w złożach siarki rejonu Tarnobrzega. *Arch. Miner.*, **43**, 2: 41–60.
- PASIECZNA A., 1987 – Badania mineralogiczno-geochemiczne cechsztyńskich utworów siarczanych z rejonu Zatoki Puckiej. *Arch. Miner.*, **43**, 1: 19–40.
- PASIECZNA A., 2003 – Atlas zanieczyszczeń gleb miejskich w Polsce. Państw. Inst. Geol. Warszawa.
- PASTERNAK K., 1973 – The spreading of heavy metals in flowing waters in the region of occurrence of natural deposits and of the zinc and lead industry. *Acta Hydr.*, **15**, 2:145-166.

- PAULO A., 1970a – Nowe dane o mineralizacji w rejonie Chełmca i Stanisławowa w Górach Kaczawskich. *Spraw. z Pos. Komis. Nauk PAN*, 13/1: 220–222.
- PAULO A., 1970b – Minerale nikielu i bizmutu w żyłach kruszcowych okolicy Chełmca (Góry Kaczawskie, Dolny Śląsk). *Pr. Miner. Komis. Nauk Miner. PAN*, **24**: 61–77.
- PAULO A., 1972 – Charakterystyka mineralogiczna złoża barytu w Stanisławowie (Dolny Śląsk). *Pr. Miner. Komis. Nauk Miner. PAN*, **29**: 67–77.
- PAULO A., 1973 – Złoże barytu w Stanisławowie na tle metalogenii Gór Kaczawskich. *Pr. Geol. Komis. Nauk Geol. PAN*, **76**: 62–72.
- PAULO A., 1979 – Tatrzzańskie złoża kopalin. *Prz. Geol.*, **27**, 7: 396–399.
- PAWŁOWSKI S., PAWŁOWSKA K., KUBICA B., 1987 – Siarka rodzima. W: Budowa geologiczna Polski. t. 6. Złoża surowców mineralnych. Inst. Geol., Warszawa.
- PERCIVAL J.B., MURDOCH A., HALL G.E.M., DUNN C.E., 1992 – Geochemical studies in the Howe Sound drainage basin, British Columbia. W: Current Research, Part A, Paper 92-1A. Geol. Survey of Canada.
- PETRASCHECK W.E., 1933 – Die Erzlagerstätten des schlesischen Gebirges. *Arch. Lagerst. Forsch.* Bd **59**.
- PIEKARSKI K., 1988 – Nowe dane o mineralizacji kruszczowej w utworach staropaleozoicznych na obszarze Myszków–Mrzygłód, NE obrzeżenia GZW. *Prz. Geol.*, **36**, 7: 381–386.
- PILICHOWSKA E., 1984 – Krystalografia celestynu ze złoża siarki w Machowie koło Tarnobrzega. *Arch. Miner.*, **40**, 1: 23–37.
- PIWOCKI M., 1990 – Zasiarczenie węgla brunatnego. W: Zasady ochrony i kształtowania środowiska przyrodniczego na obszarach eksploatacji złóż kopalin. CPBP 04.10 (18). SGGW-AR, Warszawa.
- PIWOCKI M., 1993 – Węgiel brunatny. W: Zasoby perspektywiczne kopalin Polski. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- PŁOCHNIEWSKI Z., BIDZIŃSKA W., 1970 – Występowanie potasu w wodach podziemnych Polski. *Kwart. Geol.*, **14**, 2: 381–394.
- PŁOCHNIEWSKI Z., WAŻNY H., 1971 – Wody magnezowe Polski na tle geochemii magnezu. *Kwart. Geol.*, **15**, 1: 209–226.
- POKOJSKA U., 1979 – Geochemiczne badania nad procesem bielcowania. Fosfor w procesie bielcowania. *Rocz. Glebozn.*, **30**, 2: 143–161.
- POLAŃSKI A., 1988 – Podstawy geochemii. Wyd. Geol., Warszawa.
- POSNANENSKE A., 1935 – Über eine aus Erzgeröllern bestehende Kieslagerstätte im Culm bei Haselbach im Riesengebirge. *Zbl. Miner. A*.
- PROKSA S., 2008 – Dzieje przemysłu. <http://www.jaworzno.pl>
- PRZENIOSŁO S., 1995 – Geologia i złoża. W: Atlas geochemiczny Górnego Śląska 1:200 000: 7–11. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- RANK G., KARDEL K., PÄLCHEN W., WEIDENSÖRFER H., 1999 – Bodenatlas des Freistaates Sachsen. Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie. Dresden.
- REAVES G.A., BERROW M.L., 1984 – Total lead concentrations in Scottish soils. *Geoderma*, **32**: 1–8.
- REID C., 1993 – A geochemical atlas of North Carolina, USA. *J. Geochem. Explor.*, **47**: 11–27.
- REIMANN C., ÄYRÄS S., CHEKUSIN V., BOGATYREV I., BOYD R., CARITAT P., DUTTER R., FINNE T.E., HALLERAKER J.H., JÆGER Ø., KASHULINA G., LEHTO O., NISKAVAARA H., PAVLOV V., RÄISÄNEN M.L., STRAND T., VOLDEN T., 1998 – Environmental geochemical atlas of the Central Barents Region. Geol. Survey of Norway. Trondheim.
- REJNIEWICZ I., 1994 – Determination of natural trace element concentrations in Dutch surface waters. 3rd Intern. Symp. on Environmental Geochemistry. Kraków.

- ROGENURD S., FIELD E., 1993 – Regional survey of heavy metals in lake sediments in Norway. *Ambio*, **22**, 4: 206–212.
- ROSZYK E., STROJEK Z., 1983 – Wpływ zakładu produkującego biel cynkową i minię na zanieczyszczenie terenu. *Rocz. Glebozn.*, **34**, 1/2: 161–166.
- ROSZYK E., SZERSZEŃ L., 1988a – Nagromadzenie metali ciężkich w warstwie ornej gleb strefy ochrony sanitarnej przy hutach miedzi. Część I. Legnica. *Rocz. Glebozn.*, **39**, 4: 135–141.
- ROSZYK E., SZERSZEŃ L., 1988b – Nagromadzenie metali ciężkich w warstwie ornej gleb strefy ochrony sanitarnej przy hutach miedzi. Część II. Głogów. *Rocz. Glebozn.*, **39**, 4: 147–158.
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 5 listopada 1991 r. w sprawie klasyfikacji wód oraz warunków jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzane do wód lub do ziemi. Dz.U. Nr 116 poz. 503.
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi. Dz.U. Nr 165 poz. 1359.
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 r. w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód. Dz.U. Nr 32 poz. 284.
- RÓŻKOWSKA A., PTAK B., 1995 – Bar w węglach kamiennych Górnego Śląska. *Prz. Geol.*, **43**, 3: 223–226.
- RUBINOWSKI Z., 1970 – Pozycja mineralizacji barytowej w regionalnej metalogenezie Gór Świętokrzyskich. *Pr. Inst. Geol.*, **59**: 125–126.
- RUBINOWSKI Z., 1971 – Rudy metali nieżelaznych w Górach Świętokrzyskich i ich pozycja metalogeniczna. *Biul. Inst. Geol.*, **274**.
- RYBORZ S., SUSCHKA J., 1993 – Zagrożenie wód powierzchniowych metalami w rejonie wydobycia i przeróbki rud cynkowo-ołowiowych. Mat. Konf. Chemizm opadów atmosferycznych wód powierzchniowych i podziemnych: 53–54. UŁódź., Łódź.
- SALMINEN R. (red.), 2005 – Geochemical Atlas of Europe. Part 1. Geol. Survey of Finland. Espoo.
- SALDAN M., 1965 – Metalogeneza uranu w utworach karbońskich Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. *Biul. Inst. Geol.*, **193**: 111–163.
- SAPEK A., SKŁODOWSKI P., 1976 – Zawartość Mn, Zn, Cu, Pb, Ni, Co w rędzinach Polski. *Rocz. Glebozn.*, **27**, 2: 137–144.
- SAWICKA-KAPUŚTA K., ŚWIERGOSZ R., ZAJĄC K., KOCZAŃSKA W., KUCHARSKI R., MARCHWIŃSKA E., 1990 – Ocena skażenia rejonu olkuskiego na podstawie badań roślinności użytków rolnych. *Zesz. Nauk. AGH Sozol. Sozotech.*, **1368**, 32: 183–200.
- SERAFIN-RADLICZ J., 1972 – Przydatność anomalii hydrochemicznych do poszukiwań złóż kruszców cynku i ołowiu w północno-wschodniej części Górnego Śląska. *Biul. Inst. Geol.*, **255**: 7–99.
- SEVERSON R.C., GOUGH L.P., Van den BOOM G., 1992 – Baseline concentrations in soils and plants. Wattenmeer National Park, North and East Frisian Islands, Federal Republic of Germany. *Water Air Soil Poll.*, **61**: 169–184.
- SIUTA J., REJMAN-CZAJKOWSKA M. (red.), 1980 – Siarka w biosferze. PWRiL, Warszawa.
- SŁAWSKI K., WĘDZICHA L., MROMLIŃSKA Z., WALIGÓRA A., 1989 – Czynniki wpływające na przenikanie związków chromu do otoczenia w procesie produkcji żelazochromu w hucie Siechnice. *Rudy i Met. Nieżelaz.*, 11: 397–398.
- SŁOTA H., ZIELIŃSKI J., 1993 – Ekologiczne zagrożenia rolniczych wód podziemnych oraz stopień pilności i metody ich ochrony. Raport wyjściowy do studium Proekologiczne zorientowanie polityki rolnej w Polsce na przełomie XX i XXI wiek. Inst. Ekon. Roln. i Gosp. Żywn. t. 2. Warszawa.
- SMUSZKIEWICZ A., 1969 – Chemizm wód trzeciorzędowych rejonu Machowa. *Kwart. Geol.*, **13**, 3: 629–642.

- SMUSZKIEWICZ A., JAWORSKI B., 1991 – Występowanie chromu w wodzie i odpadach w otoczeniu kopalni margla w rejonie Jaworzna a możliwości wykorzystania wód dla celów pitnych. Mat. konf. Geologiczne aspekty ochrony środowiska, AGH, Kraków: 334–339.
- SOKOŁOWSKI S. (red.), 1968 – Budowa geologiczna Polski. T. 1. Stratygrafia. Cz. 1. Prekambr i paleozoik. Inst. Geol. Warszawa.
- SOKOŁOWSKI S. (red.), 1973 – Budowa geologiczna Polski. T. 1. Stratygrafia. Cz. 2. Mezozoik. Inst. Geol. Warszawa.
- SPANGENBERG K., MULLER M., 1949 – Die lateritische Zersetzung des Peridotits bei der Bildung der Nickelerzlagertätte von Frankenstein in Schlesien. *Beitr. Miner.Petr.* Bd 1.
- STRZELECKI R., WOŁKOWICZ S., LEWANDOWSKI P., 1994a – Koncentracje cezu w Polsce. *Prz. Geol.*, **42**, 1: 3–7.
- STRZELECKI R., WOŁKOWICZ S., SZEWCZYK J., LEWANDOWSKI P., 1993 – Mapy radioekologiczne Polski. Cz. I. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- STRZELECKI R., WOŁKOWICZ S., SZEWCZYK J., LEWANDOWSKI P., 1994b – Mapy radioekologiczne Polski. Cz. II. Państw. Inst. Geol. Warszawa.
- SUBIETA M., 1960 – Uwagi o dolnośląskich łupkach grafitowych. *Prz. Geol.*, **8**, 10: 532–533.
- SZMYTÓWNA M. (red.), 1970 – Balneochemia. Chemia wód mineralnych i peloidów w Polsce. Państw. Zakł. Wyd. Lek., Warszawa.
- SZPADT R. (red.), 1994 – Zanieczyszczenie środowiska rtęcią i jej związkami. Biblioteka Monitoringu Środowiska. PIOŚ, Warszawa.
- SZUMLAS F., 1963 – Nikiel, kobalt i chrom w serpentynitach okolic Sobótki na Dolnym Śląsku. *Arch. Miner.*, **24**, 1: 5–116.
- SZUFLICKI M., MALON A., TYMIŃSKI M. (red.), 2012 – Bilans zasobów złóż kopalin w Polsce wg stanu na 31.12.2011 r. Min. Środ., Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- SZUWARZYŃSKI M., KRYZA A., 1993 – Problem odpadów flotacyjnych w górnictwie rud cynku i ołowiu na obszarze śląsko-krakowskiej prowincji złóżowej. *Prz. Geol.*, **41**, 9: 629–633.
- SZYMAŃSKA H., 1990 – Wpływ słonych wód z kopalń węgla kamiennego na jakość wód Odry. *Gosp. Wodna*, 5: 116–120.
- SZYMAŃSKI K., 1987 – Migracja metali ciężkich w ośrodku porowatym a ochrona wód gruntowych. *Gosp. Wodna*, **47**, 7: 158–162.
- TAYLOR R., BOGACKA T., RYBIŃSKI J., NIEMIRYCZ E., ŻELECHOWSKA A., MAKOWSKI Z., KORZEC E., 1992 – Rolnicze zanieczyszczenia obszarowe w wodach powierzchniowych. Biblioteka Monitoringu Środowiska. PIOŚ, Warszawa.
- TEISSEYRE H., 1961 – Skąły wapienno-krzemianowe masywu Śnieżnika. *Arch. Miner.*, **23**, 1: 155–196.
- TEISSEYRE H., 1973 – Skąły metamorficzne Rudaw Janowickich i Grzbietu Lasockiego. *Geol. Sudet.*, **8**: 7–111.
- TERELAK H., PIOTROWSKA M., MOTOWICKA-TERELAK T., STUCZYŃSKI T., BUDZYŃSKA K., 1995 – Zawartość metali ciężkich i siarki w glebach użytków rolnych Polski oraz ich zanieczyszczenie tymi składnikami. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, **418**: 45–60.
- THALMANN F., SCHERMANN O., SCHROLL E., HAUSBERGER G., 1989 – Geochemical Atlas of the Republic of Austria 1:1 000 000. Geologische Bundesanstalt. Wien.
- TOLKANOWICZ E., 2012 – Wapienie i margle dla przemysłu cementowego i wapienniczego. W: Surowce mineralne Polski. <http://geoportal.pgi.gov.pl>
- TONDERSKI A., SUNDBLAD K., PIOTROWSKA-SZYPRT M., RULEWSKI J., 1994 – Impact of nutrients variability in the Vistula River basin. 3rd Intern. Symp. on Environmental Geochemistry. Kraków.
- TRAFAS M., GRUSZCZYŃSKI S., GRUSZCZYŃSKA J., ZAWODNY Z., 1990 – Zmiany własności gleb wywołane wpływami przemysłu w rejonie olkuskim. *Zesz. Nauk. AGH Soz. Sozotech.*, **1368**, 32: 113–122.

- TRAUBE H., 1888 – Die Minerale Schlesien. Breslau.
- TURZAŃSKI K.P., 1991 – Zanieczyszczenie wód opadowych południowej Polski. Kwaśne deszcze i ich monitoring. *Zesz. Nauk. AGH Sozol. Sozotech.*, **1433**, 34.
- TWARDOWSKA I., 1993 – Chrom w strefie aeracji i w wodach podziemnych rejonu Siechnic koło Wrocławia na tle natężenia i rodzaju emisji. *Pr. Miner. Kom. Nauk Miner. PAN*, **83**: 83–90.
- TWARDOWSKA I., SZCZEPAŃSKA J., WITCZAK S., 1988 – Wpływ odpadów górnictwa węgla kamiennego na środowisko wodne: ocena zagrożenia, prognozowanie, zapobieganie. Wyd. PAN, Warszawa.
- TYNIĘC T., 1961 – Celestyn w złożu siarki w Piasecznie. *Prz. Geol.*, **9**, 3: 150–152.
- VERNER J., RAMSEY M. H., HELIOS-RYBICKA E., JĘDRZEJCZYK B., 1994 – Heavy metal contamination of soils around a Pb-Zn smelter in Bukowno, Poland. 3rd Intern. Symp. on Environmental Geochemistry. Kraków.
- VESELÝ J., 1991 – Contamination of river sediments in Bohemia by heavy metals. Conf. Geoscience for Environmental Planning. Prague.
- WAJDA S., ŻUREK J. (red.), 1993 – Klasyfikacja wód. Dyrektywy EWG: 77/440/EEC i 80/778/EEC. IOŚ, Warszawa.
- WALKER C.T., 1964 – Paleosalinity in the Upper Visean Yoredale Formation of England – geochemical method for locating porosity. *Bull. Am. Ass. Petrol. Geol.*, **48**, 2: 207–220.
- WAŻNY H., 1969 – Stront w utworach węglanowych cechsztynu Polski. *Kwart. Geol.*, **13**, 2: 322–337.
- WEBSKY M., 1868 – Über Sarkopsid und Kochelt, zwei neue Minerale aus Schlesien. *Z. Deutsch. Geol. Ges.* Bd **21**.
- WERNER Z., 1970 – Sole kamienne i potasowo-magnezowe. *Biul. Inst. Geol.*, **251**: 371–378.
- WILLIAMS T.M. (red.), 1993 – Regional geochemistry of southern Scotland and part of northern England. Keyworth, Nottingham.
- WOJCIECHOWSKA I., 1969 – Wycieczka 32 – Złoty Stok-Mąkolno-Chwalisław-wzgórze Ptasznik-Jaszkowa Dolina i Górna-Kłodzko. W: Przewodnik geologiczny po Sudetach. (red. W. Grocholski). Wyd. Geol., Warszawa.
- WOJCIECHOWSKI A., 1990 – Złoty Stok As-Au deposit. Centr. Arch. Geol. PIG-PIB, Warszawa.
- WOJCIECHOWSKA J., MORAWIEC P., 1994 – Atlas zanieczyszczenia rzek dorzecza Wisły objętych kontrolą monitoringu podstawowego w 1993 r. IMGW, Warszawa.
- WÓJCIK W., SZYDŁO I., STOLARSKI Z., 1990 – Charakterystyka zanieczyszczenia wód powierzchniowych rejonu olkuskiego. *Zesz. Nauk. AGH, Sozol. Sozotech.*, **1368**, 32: 33–40.
- WYSZOMIRSKI P., URBAN J., 1993 – Fluor w krajowych ilach ceramicznych i w produktach ich wypalania. *Pr. Miner. Komis. Nauk Miner. PAN*, **83**: 95–98.
- WYŻYKOWSKI J., 1958 – Poszukiwania rud miedzi na obszarze strefy przedsudeckiej. *Prz. Geol.*, **6**, 1: 17–22.
- XIANGDONG L., THORNTON I., 1993 – Multielement contamination of soils and plants in old mining areas. U.K. *Appl. Geochem. Suppl. Iss.*, **2**: 51–56.
- XIE XUEJING, YIN BINCHUAN., 1993 – Geochemical patterns from local to global. *J. Geoch. Explor.*, **47**: 109–129.
- ZNOSKO J., 1955 – Retyk i lias między Krakowem a Wieluniem. *Pr. Inst. Geol.*, **14**.
- ZNOSKO J. (red.), 1968 – Atlas geologiczny Polski w skali 1:2 000 000. Inst. Geol., Warszawa.
- ŻABIŃSKI W., 1978 – Charakterystyka mineralogiczna rud tlenkowych. *Pr. Inst. Geol.*, **83**:223–227.