

Strona czasopisma: <http://analit.agh.edu.pl/>

# Rozkład powierzchniowy metali w wierzchniej warstwie gleb okolic Olkusza

## *Spatial distribution of metals in the topsoil in Olkusz*

Dominika Kukuczka, Gabriela Pichla, Anna Pieróg, Izabela Podolak

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

---

**ABSTRAKT:** W niniejszej pracy przeprowadzono badanie rozkładu metali w wierzchniej warstwie gleby pobranej z terenów Olkusza. Do tej analizy wykorzystano absorpcyjną spektrometrię atomową, za pomocą której wyznaczono stężenie żelaza i cynku w pobranych próbkach. Stosując technikę woltamperometrii różnicowej określono stężenie ołowiu i kadmu. Głównym celem pracy była analiza stężenia wyżej wspomnianych metali w powierzchniowej warstwie gleby i porównanie uzyskanych wartości z normami zawartymi w Rozporządzeniu Ministra Środowiska.

**ABSTRACT:** In the present study, research on metals distribution in the top layer of soil taken from the Olkusz area was performed. Atomic absorption spectrometry was used for quantitative analyses of iron and zinc. Lead and cadmium concentrations were determined using the differential voltammetry technique. The main purpose of the work was to analyze the level of the above mentioned metals in the surface layer of the soil and to compare the obtained values with the standards contained in the norm set by the Ministry of the Environment in Poland.

---

**Słowa kluczowe:** atomowa spektrometria absorpcyjna (ASA), woltamperometria różnicowa, cynk, ołów, żelazo, kadm

## 1. Wstęp

### 1.1. Charakterystyka ołowiu

Ołów jest pierwiastkiem, który należy do jednych z najlepiej poznanych metali ciężkich. W układzie okresowym ołów ma symbol Pb i mieści się w 14 grupie oraz 6 okresie. Pierwiastek ten topi się w temperaturze 328°C, wrze w temperaturze 1740°C, a jego gęstość wynosi 11.35 g/cm<sup>3</sup>. W skorupie ziemskiej występuje głównie na stopniu utlenienia, a jego przeciętna zawartość to około 12.5 ppm [1]. Stężenie ołowiu w powierzchniowej warstwie gleb jest związane z wpływem czynników antropogenicznych i jest zawyżone w stosunku do jego zawartości naturalnej. Również gleby, które znajdują się daleko poza zasięgiem wpływu różnych gazów spalinowych z produkcji przemysłowej wykazują największą ilość ołowiu w powierzchniowym poziomie [2]. Obecnie trudno jest ustalić naturalną zawartość tego pierwiastka w glebie z uwagi na jej długotrwałe i różnorodne zanieczyszczenia tym pierwiastkiem. W zależności od warunków, ołów w glebie ulega sorpcji przez substancję organiczną lub minerały ilaste, względnie przez uwodnione tlenki żelaza lub manganu [2].

### 1.2. Charakterystyka cynku

Cynk należy do grupy cynkowców i w układzie okresowym znajduje się w 12 grupie i 4 okresie. Jest to srebrzysty metal o niebieskim odcieniu, który topi się w temperaturze 419.5°C, wrze w temperaturze 907°C, a jego gęstość wynosi 7.133 g/cm<sup>3</sup>. W związkach chemicznych pierwiastek ten występuje na +II stopniu utlenienia [2]. Cynk jest powszechnym składnikiem skorupy ziemskiej, a jego najczęstsza zawartość w skałach wynosi około 10-120 ppm (przy czym najniższy jest w skałach piaskowcowych i węglanowych). Wszystkie związki cynku łatwo się rozpuszczają w procesach wietrzenia, głównie w środowiskach kwasowych [1]. Różne formy wymienne cynku oraz związki z

substancją organiczną wpływają na to, że cynk jest metalem bardzo ruchliwym w glebie. W powierzchniowych warstwach gleby mineralnej i w glebach organicznych występuje znaczna akumulacja cynku z powodu tworzenia trwałych wiązań między substancją organiczną gleby, a cynkiem. Tlenki żelaza i manganu również silnie wiążą cynk, dlatego jego stężenie jest wysokie w żelazistych konkrecjach glebowych i manganowych [2].

### 1.3. Charakterystyka żelaza

Żelazo jest pierwiastkiem pospolitym. Należy do najbardziej rozpowszechnionych we Wszechświecie i zajmuje czwarte miejsce jeżeli chodzi o zawartość w skorupie ziemskiej. W układzie okresowym znajduje się w 8 grupie i 4 okresie. Jego temperatura topnienia wynosi 1538°C, temperatura wrzenia 2861°C, a gęstość 7874 kg/m<sup>3</sup>. Czyste żelazo jest lśniąącym srebrzystym metalem, który bardzo łatwo ulega pasywacji. Pierwiastek ten występuje w szerokim zakresie stopni utlenienia od -II do VI – najpowszechniejszy jest II i III stopień utlenienia [2]. Powierzchniowe warstwy gleb w Polsce zawierają najczęściej około 0.8 - 1.8% żelaza, natomiast istnieją różne przedziały w zależności od rodzaju gleby. Największy udział w glebie stanowią tlenki i wodorotlenki żelaza, natomiast występują również: krzemiany, siarczany, węglany. Wszystkie związki z żelazem na +II stopniu utlenienia w glebie są mobilne, ale na ogół mało stabilne natomiast trwałe są tlenki i wodorotlenki z żelazem na +III stopniu utlenienia [2].

### 1.4. Charakterystyka kadmu

Kadm jest pierwiastkiem niezwykle toksycznym z grupy metali przejściowych układu okresowego. Znajduje się w 11 grupie i 5 okresie. Jest białym metalem o niebieskawym odcieniu. W związkach, które tworzy występuje wyłącznie na stopniu utlenienia +II. Topi się w temperaturze 321.07°C, wrze w temperaturze 767°C, a jego gęstość wynosi 8650 kg/m<sup>3</sup> [1]. Kadm należy do metali silnie rozpowszechnionych w skałach, wykazując większe koncentracje w zasadowych skałach magmowych oraz w łupkach. Jest bardzo podobny do cynku pod względem geochemicznym, natomiast przejawia większą podatność do tworzenia połączeń z siarką i jest również bardziej mobilny niż cynk w różnych środowiskach. Jego mobilność zależy od odczynu i przy pH większym niż 4.5 – 5.5 ulega unieruchomieniu, tworząc węglany. Duża mobilność tego pierwiastka powoduje jego szybkie włączanie do łańcucha żywieniowego. Sorpcja kadmu spada w miarę wzrostu alkaliczności gleb, przez wypieranie go z kompleksu sorpcyjnego przez kationy metali alkalicznych takie jak: Ca<sup>2+</sup> i Mg<sup>2+</sup> [2].

### 1.5. Obszary poboru próbek.

Próbki wierzchniej warstwy gleby i piasku, które zostały poddane badaniu w niniejszej analizie, pobrano z 4 różnych miejsc znajdujących się w Olkuszu i okolicach Olkusza.

#### Kopalnia rudy żelaza „Klucze”

Nieistniejąca kopalnia rudy żelaza zlokalizowana jest w miejscowości Jaroszowiec w województwie małopolskim, w powiecie olkuskim, w gminie Klucze (**Rysunek 1**). Wydobywano tu dawniej rudę żelaza oraz wapienie. Od 1936 do 1941 roku przeprowadzono likwidację kopalni. Po jej zlikwidowaniu pozostały hałdy płonnego urobku. Nadleśnictwo Olkusz dokonało ich zalesienia, natomiast na niezalesionym zagłębieniu terenu po większych ulewach gromadzi się woda [5]. Z dawnej Kopalni rudy żelaza do analizy zostały pobrane dwie próbki gleby (oznaczone numerem 1 i 2).



**Rysunek 1.** Fragment wyrobiska dawnej kopalni.

### Pustynia Błędowska

Leży na pograniczu Wyżyny Śląskiej i Wyżyny Olkuskiej. Granicą północną pustyni jest wieś Chechło, a na południu jest ograniczona dużym obszarem leśnym. Zajmuje obszar 33 m<sup>2</sup> (z czego około 35% to lotne piaski). W miejscu dzisiejszej pustyni (**Rysunek 2 i 3**) dawniej istniały głębokie doliny wyłobione przez rzeki w skałach dolomitowo - wapiennych [3]. Z Pustyni Błędowskiej do analizy zostały pobrane 2 próbki (oznaczone numerem 3 i 4).



**Rysunek 2.** Pustynia Błędowska.



**Rysunek 3.** Pustynia Błędowska.

#### Płuczka „Józef” Olkusz

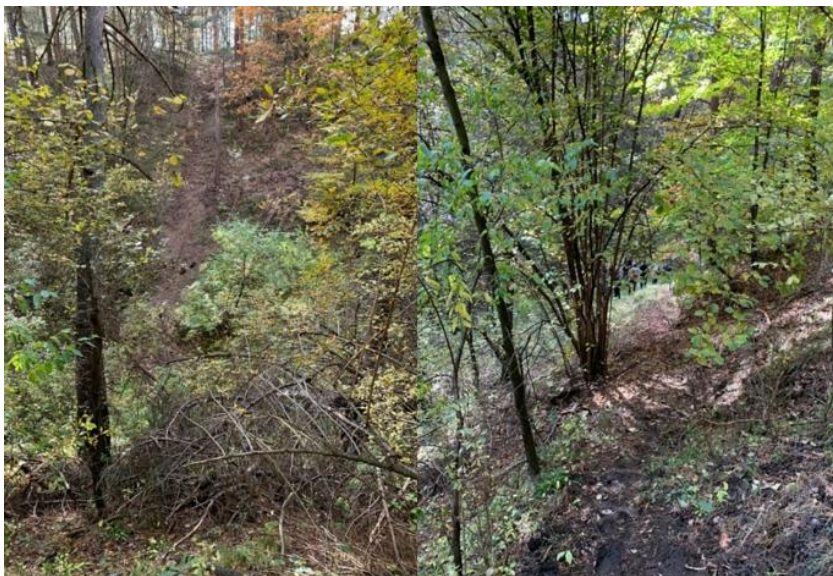
Płuczka „Józef” zlokalizowana jest we wsi Pomorzany w miejscu zwanym Ponik (**Rysunek 4**). Uruchomiona została w roku 1896 i pracowała do roku 1931 (do czasu zatopienia kopalni Bolesław i Ulisses). Był to obiekt, który służył do płukania okruchów skał iłów oraz szlamu [4]. Z płuczki „Józef” Olkusz zostały pobrane dwie próbki wierzchniej warstwy gleby do badań (oznaczone numerem 5 i 6).



**Rysunek 4.** Płuczka „Józef”.

#### Sztolnia Ponikowska

Sztolnia Ponikowska była największą z pięciu sztolni odwadniających kopalnie srebra i ołowiu w okolicach Olkusza. Swoją wylot miała na północny – wschód i ciągnęła się pod ziemią na odcinku ponad 4 km do strumyka zwanego Ponikiem - dziś w lesie za Pomorzananami (na końcu ul. Ponikowskiej). Do dziś w lasach za Pomorzananami można znaleźć ślady po tej sztolni (**Rysunek 5**) [5]. Z dawnej sztolni Ponikowskiej pobrana została jedna próbka wierzchniej warstwy gleby do badania (oznaczona numerem 7).



**Rysunek 5.** Dawna sztolnia Ponikowska.

Celem przeprowadzonych badań było poznanie stężenia metali, takich jak ołów, cynk, żelazo i kadm, w wierzchniej warstwie gleby oraz porównanie otrzymanych wyników z wartościami podanymi w Rozporządzeniu Ministra Środowiska. Cel został zrealizowany stosując atomową spektrometrię absorpcyjną, która umożliwiła oznaczenie cynku i żelaza. Drugą metodą zastosowaną w badaniach była voltamperometria różnicowa, za pomocą której wykryto stężenie ołowiu i kadmu.

## 2. Część doświadczalna

### 2.1. Próbki

Próbki powierzchniowej warstwy gleby i piasku pobrano z czterech różnych miejsc opisanych we wstępie do pracy. Próbki zostały umieszczone w sterylnych pojemnikach. W **Tabeli 1** zostały przedstawione dane na temat numeru próbek, godziny pobrania oraz miejsce pobrania. Wszystkie analizowane materiały zostały pobrane dnia 15.10.2019. Próbki nr. 1 - 4 zostały pobrane przez inż. Gabrielę Pichla, próbki nr. 5 - 7 przez inż. Dominikę Kukuczka. Próbki pobranej gleby i piasku były suszone przez 2 dni w warunkach pokojowych.

**Tabela 1.** Pobrane próbki.

Numer próbki	Rodzaj podłoża	Miejsce pobrania
1	Gleba	Kopalnia rudy żelaza
2	Gleba	Kopalnia rudy żelaza
3	Piasek	Pustynia Błędowska
4	Piasek	Pustynia Błędowska
5	Gleba	Płuczka Józef
6	Gleba	Płuczka Józef
7	Gleba	Sztolnia Ponikowska



### 2.1.1. Przygotowanie próbek do pomiarów

#### Sprzęt i aparatura

- Mineralizator mikrofalowy Multiwave 3000 (Anton Paar, Niemcy)
- Zlewki
- Moździerz agatowy
- Sączki
- Lejki
- Waga laboratoryjna
- Kolbki

#### Odczynniki:

- 30% nadtlenek wodoru - perhydrol (2 cm<sup>3</sup>)
- 65% kwas azotowy (6 cm<sup>3</sup>)

**Tabela 2.** Masy próbek gleby pobranych do mineralizacji.

Numer próbki	Masa naważki [g]
1	0.4751
2	0.6341
3	0.4745
4	0.4638
5	0.4689
6	0.4776
7	0.4676
8 (ślepa)	0

Pobrane próbki zostały poddane procesowi suszenia w warunkach pokojowych przez 2 dni. Następnie rozdrobiono je w agatowym moździerzu. Pobrano po ok. 0.5 g (**Tabela 2**) z każdej próbki i umieszczono w teflonowych naczyniach dodając do nich 2cm<sup>3</sup> perhydrolu (30% nadtlenek wodoru) oraz 6 cm<sup>3</sup> kwasu azotowego (60%). Kolejno próbki poddano procesowi mineralizacji w warunkach T<sub>Max</sub>=230 °C i p<sub>Max</sub>= 30 bar stosując mineralizator mikrofalowy Multiwave 3000 firmy Anton Paar. Proces ten trwał około 2h. Po procesie roztwarzania, próbki zostały przesączone i umieszczone w kolbkach.

### 2.2. Pomiary metodą ASA

W celu oznaczenie stężenia dla cynku i żelaza, wykonano pomiar metodą ASA. Za pomocą roztworów wzorcowych (metoda dodatku wzorca) wykreślono krzywe kalibracyjne i dzięki nim, wyznaczono stężenie analitu w badanej próbce. Dla cynku zastosowano roztwory o stężeniach: 1, 2, 3 i 4 mg/l. Dla żelaza użyto stężeń 0.25, 0.5 i 0.75 mg/l.

#### 2.2.1. Sprzęt i aparatura

Podczas wykonywania pomiarów korzystano ze spektrometru absorpcji atomowej 3110 firmy PerkinElmer, produkcja USA. Spektrometr wyposażony był w palnik acetylenowo powietrzny i lampę

jednopierwiastkową HCL (cynkową). Długość fali oraz szerokość szczeliny dla poszczególnych pierwiastków przedstawiono w **Tabeli 3**.

**Tabela 3.** Parametry pracy spektrometru, przy których oznaczano Zn, Fe metodą ASA.

Pierwiastek	Typ płomienia	Szerokość szczeliny [nm]	Długość fali [nm]
Zn	acetylen-powietrze	0.7	213.9
Fe	acetylen-powietrze	0.2	248.3

### 2.2.2. Wykonanie pomiaru

Przygotowano kolby miarowe o pojemności 25 ml oraz 50 ml. Kolby oczyszczono, a następnie do każdej z nich pobrano pipetą automatyczną próbki i umieszczono w kolbach. Każdą kolbę dopełniono do kreski wodą bidestylowaną. Aby wyznaczyć zawartość cynku i żelaza w próbkach gleby, wyznaczono krzywą kalibracji. Dokonano tego przygotowując serię roztworów wzorcowych o różnych stężeniach. Po wykonaniu próbnych pomiarów stwierdzono konieczność rozcieńczenia niektórych próbek.

### 2.3. Pomiary metodą woltamperometryczną

W celu wykonania oznaczenia stężenia ołowiu i kadmu metodą woltamperometrii strippingowej (DP) wykonano pomiary za pomocą programu EALab, w którym ustawiono odpowiednie parametry instrumentalne przedstawione w punkcie 2.2. Stężenia danych pierwiastków określono na podstawie krzywych kalibracyjnych otrzymanych przy użyciu programu EAQt. Na podstawie krzywych kalibracyjnych wyznaczono także regresję oraz odchylenie standardowe.

#### 2.3.1. Sprzęt i aparatura

Elementy układu pomiarowego:

- statyw elektrodowy typu M164 firmy mtm-anko, Kraków, Polska;
- analizator elektrochemiczny typu M161E firmy mtm-anko, Kraków, Polska;
- szklane naczynko woltamperometryczne ze szkła typu PYREX z pokrywą teflonową;
- mieszadło magnetyczne pokryte teflonem;
- przewody doprowadzające gaz obojętny;
- pipety automatyczne.

Układ trójelektrodowy:

- elektroda pracująca:  $\mu$ CGMDE (mikroelektroda rtęciowa o kontrolowanym wzroście kropli);
- elektroda odniesienia: chlorosrebrowa z podwójnym płaszczem elektrolitycznym Ag | AgCl | 3M KCl | 3M KNO<sub>3</sub>;
- elektroda pomocnicza: platynowy drut.

Odczynniki:

- woda bidestylowana;
- argon 99.999%;
- 2M roztwór KNO<sub>3</sub> (roztwór uzyskany poprzez rozpuszczenie 20.222 g azotanu potasu firmy POCH, o klasie czystości cz.d.a., w wodzie bidestylowanej w kolbie 100 mL);
- roztwór wzorcowy Pb o stężeniu 1000 mg/L, Merck;

- wzorce robocze Pb o stężeniach: 100, 10, 1 mg/L (pozyskane z odpowiedniego rozcieńczenia podstawowego roztworu wzorcowego 1000 mg/L) .

### 2.3.2. Wykonanie pomiaru

Stężenie kadmu i ołowiu w glebie oznaczono metodą woltamperometrii różnicowej (DP) techniką impulsową z podwójnym próbkowaniem. Sygnały analityczne przetwarzano w programie EALab.

### 2.3.4. Parametry oznaczenia

Oznaczenie woltamperometryczne badanych jonów metali wykonano techniką DPV impulsowej woltamperometrii różnicowej z podwójnym próbkowaniem, wykorzystując woltamperometrię strippingową. Oznaczenia dokonano stosując metodę dodatku wzorca. Rejestrację woltamperogramu wykonano, stosując następujące parametry oznaczenia: potencjał początkowy -800 mV, potencjał końcowy -200 mV, przyrost potencjału (schodek) 2 mV, wysokość impulsu 40 mV, czas próbkowania wynosił 10 ms. Dla kadmu wydłużono czas zatężania próbki do 30 sekund. Dla próbek 1, 2, 3, 4, 7, 8 kadm był poniżej granicy wykrywalności dlatego przeprowadzono analizę wyłącznie dla ołowiu.

### 2.3.5. Przebieg oznaczenia

Na początku w naczynku elektrolitycznym umieszczono za pomocą pipety automatycznej 4.5 ml wody bidestylowanej i 500  $\mu$ L elektrolitu podstawowego 2M  $\text{KNO}_3$ . Następnie roztwór odtleniono przez trzy minuty poprzez uruchomienie przepływu argonu. Po upływie tego czasu, rozpoczęto pomiar, w efekcie czego zarejestrowano woltamperogramy dla badanych próbek oraz dla dodatków roztworów wzorcowych Pb i Cd. Wyznaczono krzywe kalibracyjne (metoda dodatku wzorca) i na ich podstawie obliczono stężenia badanych metali ciężkich w próbkach. Na podstawie krzywych kalibracyjnych przy użyciu programu EAQt wyznaczono błąd oznaczenia. Wyniki oznaczeń przedstawiono w **Tabeli 4**.

## 3. Wyniki pomiarów i dyskusja

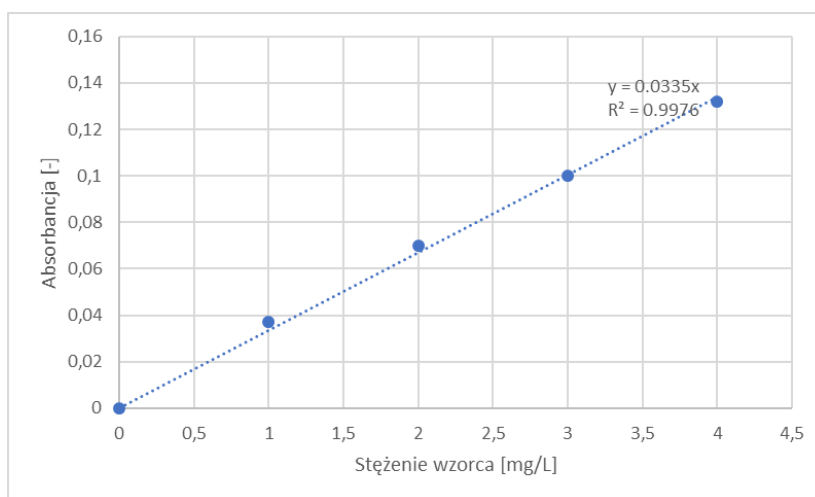
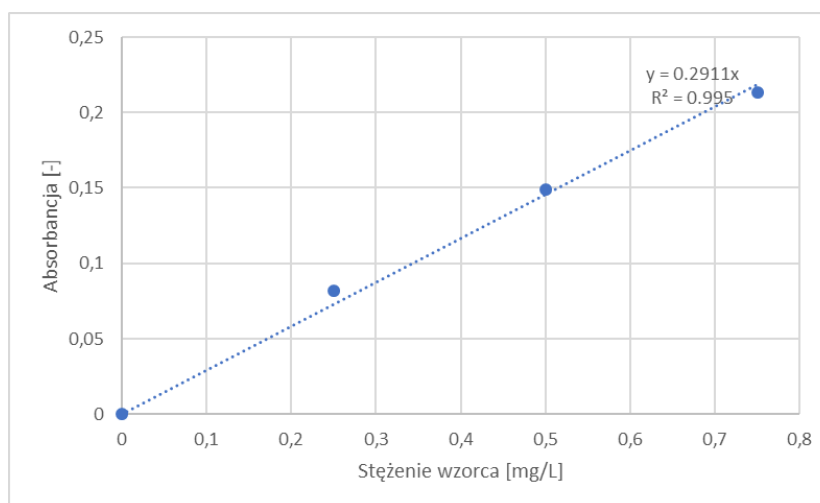
### 3.1. Wyniki pomiarów metodą ASA

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów sporządzono krzywą kalibracji oraz przeliczono uzyskane wartości, z uwzględnieniem wartości otrzymanej dla ślepej próby. W **Tabeli 4** i **5** przedstawiono wyniki pomiarów absorbancji wykonano dla kolejnych roztworów wzorcowych, na podstawie których sporządzono krzywą kalibracji przedstawioną na **Rysunku 6** i **7**.



**Tabela 4.** Zmierzone wartości dla cynku i żelaza.

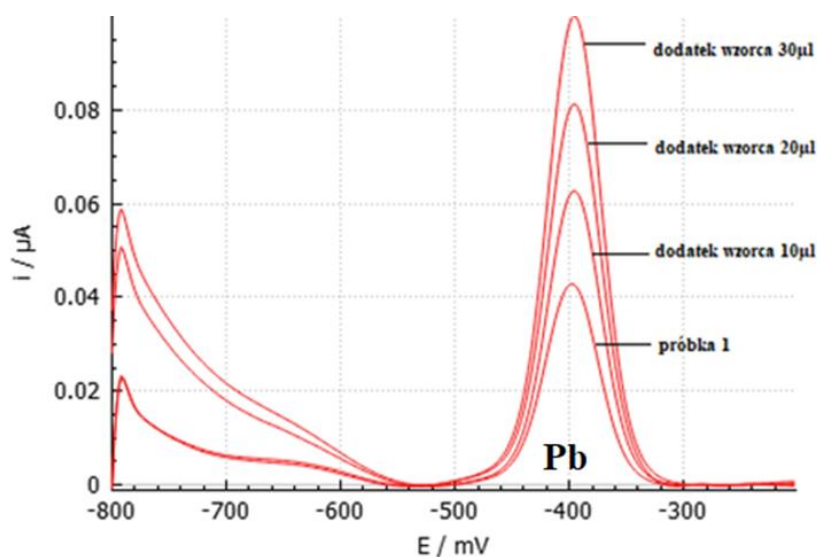
Numer Próbki	Cynk (Zn)			Żelazo (Fe)		
	Stężenie [µg/g]	Odchylenie Standardowe [µg/g]	Stężenie [mg/kg]	Stężenie [µg/g]	Odchylenie Standardowe [µg/g]	Stężenie [mg/kg]
1	440.4	8.800	440.4	40870	684.00	40870
2	306.4	4.800	306.4	31710	114.80	31710
3	34.68	0.400	34.68	2192.0	16.100	2192.0
4	54.19	6.900	54.19	3882.0	64.800	3882.0
5	454.1	11.67	454.1	4065.0	8.7000	4065.0
6	2714	17.08	2714	7454.0	24.000	7454.0
7	262.0	0.300	262.0	4080.0	11.100	4080.0
8 (ślepa)	0.02400	0.00	0.02400	0.28000	0.00	0.28000

**Rysunek 6.** Krzywa kalibracyjna cynku dla wzorców o stężeniu 1; 2; 3; 4 mg/L.**Rysunek 7.** Krzywa kalibracyjna żelaza dla wzorców o stężeniu 0.25; 0.5; 0.75 mg/L.

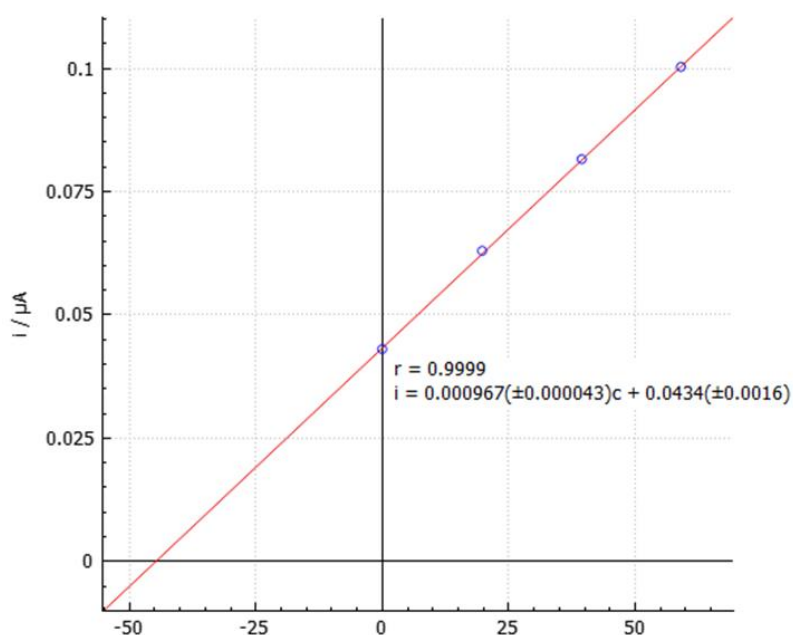
Najwyższe stężenie cynku mierzone metodą ASA, odnotowano w próbce nr 6, pobranej z płuczki „Józef”, natomiast najwyższe stężenie żelaza występuje w próbce nr 1, która została pobrana z hałdy dawnej kopalni rudy żelaza, co może być przyczyną 22-krotnie podwyższonej wartości dopuszczalnej zawartości tego pierwiastka w powierzchniowej warstwie gleby.

### 3.2. Wyniki pomiarów metodą woltamperometrii

Na **Rysunku 8** przedstawiono woltamogram DP uzyskany dla ołowiu, który oznaczono w próbce 1 po uśrednieniu, usunięciu punktów przypadkowych, wygładzeniu i korekcie linii bazowej. **Rysunek 9** ilustruje krzywą kalibracji ołowiu wyznaczoną na podstawie woltamogramu z **Rysunku 8** wraz z jej parametrami, a także wyznaczoną wartością stężenia metalu w roztworzonej próbce 1.

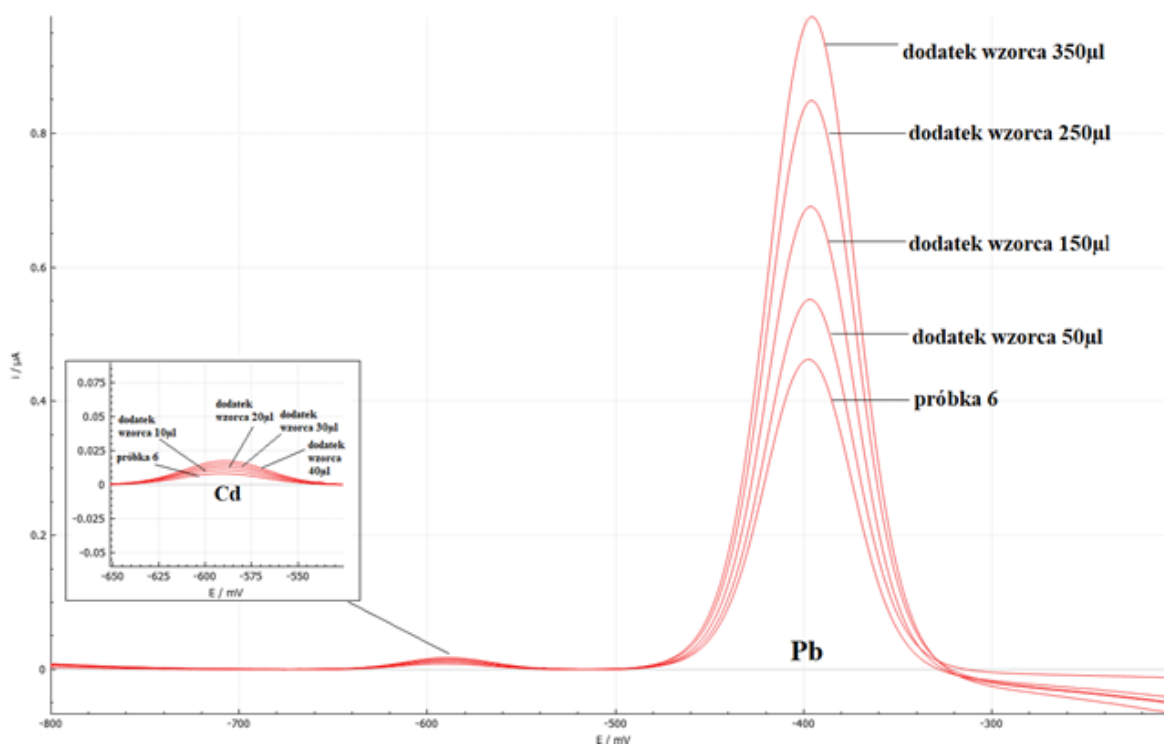


Rysunek 8. Woltamogram dla próbki 1.

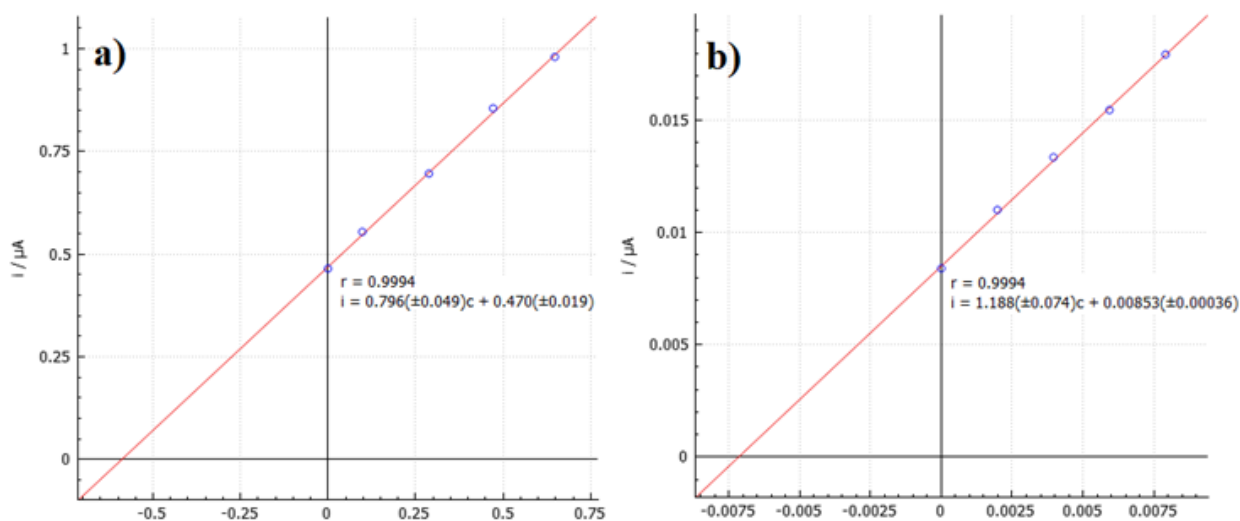


Rysunek 9. Krzywa dodatku wzorca dla próbki 1.

Na **Rysunku 10** przedstawiono woltamogram DP dla kadmu i ołowiu w próbce 6, który uśredniono, usunięto punkty przypadkowe, wygładzono i przeprowadzono korekcję linii bazowej. **Rysunek 11** ilustruje krzywą kalibracji wraz z jej parametrami, a także wyznaczonymi wartościami stężeń metali w roztworze próbki dla a) ołowiu b) kadmu.



**Rysunek 10.** Woltamogram dla próbki 6 (oznaczenie ołowiu i kadmu).



**Rysunek 11.** Krzywa dodatku wzorca dla próbki 6: a) dla ołowiu b) dla kadmu.

Na podstawie woltamogramów wygenerowano krzywe kalibracyjne, z których odczytano wartości stężeń ołowiu dla wszystkich próbek oraz wartości stężeń kadmu dla próbek 5 i 6. Stężenia przeliczono, mając na uwadze ich rozcieńczenia. W dalszej kolejności przeliczono stężenia ołowiu i kadmu na kilogram suchej masy gleby, wykorzystując do obliczeń dane z **Tabeli 2**. Wyniki przedstawiono w **Tabeli 5**.

**Tabela 5.** Wyniki stężeń dla poszczególnych próbek.

Numer Próbki	Ołów (Pb)			Kadm (Cd)		
	Stężenie [µg/l]	Odchylenie Standardowe [µg/l]	Stężenie [mg/kg]	Stężenie [µg/l]	Odchylenie Standardowe [µg/l]	Stężenie [mg/kg]
1	45.10	2.70	237.32	---	---	---
2	50.30	5.0	198.31	---	---	---
3	51.20	7.10	269.75	---	---	---
4	10.67	0.82	57.51	---	---	---
5	379.0	3.10	2020.69	3.69	±0.25	19.67
6	591.0	3.80	3093.59	7.17	±0.45	37.53
7	69.40	9.80	371.04	---	---	---
8 (ślepa)	0.0035	7.20	---	---	---	---

Oznaczenie stężenia ołowiu wskazują na jego najwyższą zawartość w próbkach 5 i 6, natomiast najwyższe stężenie kadmu znajdują się w próbce 6. Próbki te pochodzą z płuczki Józef, która służyła do płukania okruchów skał ilów oraz szlamu. Według rozporządzenia Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleb oraz standardów jakości ziemi (Dz. U. Nr 165, poz. 1359) określające wartości dopuszczalne stężeń metali, zanieczyszczeń nieorganicznych, węglowodorowych, węglowodorowych chlorowanych, środków ochrony roślin i pozostałych zanieczyszczeń w glebie i ziemi dopuszczalne stężenie ołowiu wynosi 100 mg/kg s.m, kadmu 4 mg/kg s.m, cynku 300 mg/kg s.m [10]. Wartości oznaczonego stężenia ołowiu w próbce 5 i 6 przewyższają odpowiednio o ponad 20 i 30 razy dopuszczalne stężenie. Jedynie próbka 4 spełnia dopuszczalne normy stężenia ołowiu. W próbkach 5 i 6 jest przekroczone również stężenie kadmu odpowiednio 5 i 9 razy.

#### 4. Podsumowanie

Za pomocą absorpcyjnej spektrometrii atomowej wyznaczono zawartości jonów cynku i żelaza w pobranych próbkach gleby. Przy użyciu pomiarów woltamperometrycznych z wykorzystaniem elektrody rtęciowej wyznaczono zawartości jonów ołowiu i kadmu.

Z wyników pomiarów przeprowadzonych za pomocą absorpcyjnej spektroskopii atomowej wynika, że stężenie cynku zostało przekroczone w próbkach nr 1, 2, 5 i 6. Najwyższe stężenie cynku równe 2714 mg/kg, którego wartość 9 razy przekracza dopuszczalne normy stężenia odnotowano w próbce nr 6. Z przedstawionych wyników woltamperometrycznych wynika, że w próbkach nr 1, 2, 3, 5, 6 i 7 stężenie ołowiu oraz w próbkach 5 i 6 stężenie kadmu, zostały przekroczone. Próbki 5 i 6 pobrano z płuczki „Józef”, która znajduje się na terenie obszarów rekultywowanych, natomiast jej ciek wodny obmywa teren na którym dawniej znajdowały się odpady z ZGH Bolesław, co jest powodem występowania dużej ilości kadmu i ołowiu.

Przeprowadzone badania wykazały, że stężenie analizowanych metali takich jak: ołów cynk w powierzchniowych warstwach gleb na terenie Olkusza, przekraczają dopuszczalne normy. Podwyższone zawartości stężeń tych pierwiastków w badanych próbkach, mogą być spowodowane wcześniejszą działalnością przemysłową na tym terenie.

#### Literatura

- [1] Alina Kabata – Pendias, Henryk Pendias „Pierwiastki śladowe w środowisku biologicznym.”Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa, 1979.

- [2] Alina Kabata – Pendias, Henryk Pendias – „Biogeochemia pierwiastków śladowych.” PWN, Warszawa, 1993.
- [3] Pustynia Błędowska – Informacje dla turystów na Pustyni Błędowskiej.
- [4] Bogdan Włodarz – „Zabytkowa kopalnia górnictwa kruszcowego w Olkuszu – Perspektywy uruchomienia.” *Górnictwo i Geoinżynieria*, Rok 30, Zeszyt 4, 2006.
- [5] Jerzy Cabała – „Metale ciężkie w środowisku glebowym olkuskiego rejonu eksploatacji rud Zn-Pb.” Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 2009.
- [6] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. 2014 poz. 1800)