



You have downloaded a document from
RE-BUŚ
repository of the University of Silesia in Katowice

Title: Ołów w środowisku

Author: Jerzy Cabała, Janusz Janeczek, Andrzej Kowalczyk


Citation style: Cabała Jerzy, Janeczek Janusz, Kowalczyk Andrzej. (2021). Ołów w środowisku. "Narracje o Zagładzie" Nr specjalny (2021), s. 147-224, doi 10.31261/NoZ.2021.DHC.09




Uznanie autorstwa - Na tych samych warunkach - Licencja ta pozwala na kopiowanie, zmienianie, rozprowadzanie, przedstawianie i wykonywanie utworu tak długo, jak tylko na utwory zależne będzie udzielana taka sama licencja.




JERZY CABAŁA

 <https://orcid.org/0000-0002-2247-4827>
Instytut Nauk o Ziemi, Uniwersytet Śląski

JANUSZ JANECZEK

 <https://orcid.org/0000-0001-7555-0304>
Instytut Nauk o Ziemi, Uniwersytet Śląski

ANDRZEJ KOWALCZYK

 <https://orcid.org/0000-0002-3837-5698>
Instytut Nauk o Ziemi, Uniwersytet Śląski

Ołów w środowisku

Lead in the environment

ABSTRACT: The publication describes issues related to the natural occurrence of lead in the environment and its secondary, anthropogenic concentrations in soil, water and atmospheric dust. The changing directions of the use of lead in the last several thousand years are presented. It is pointed out that relatively low temperature of metallurgical production and favourable properties fostered a large-scale use of lead, one of the seven earliest known metals. The article indicates that one reason for the rapidly increasing lead mining was the extraction of silver from the galena ores. The lead geochemistry and mineralogy are then discussed in terms of the concentration and forms of this element in various lithospheric environments. The strong tendency to bind with sulphur causes it to be the most common in a Pb sulphide, galena. In the oxidation stage, a Pb carbonate, cerussite or Pb sulphate, anglesite are formed, and much less frequently ions of other elements, e.g. P, As, Mo, V, Cr, form lead phosphates, arsenates, molybdates, vanadates and chromates. The geology and mineralogy of the Silesian-Cracowian Zn-Pb ore deposits are characterised. A relatively low geochemical activity of lead Pb^{2+} ions makes a transfer of lead to the living organisms limited in the natural conditions, although it increases dramatically for synthetic minerals or lead compounds.

Methods of processing Zn-Pb ores and metallurgical lead production are described, which has been associated with rapidly increasing zinc production since the 19th century, so one significant source of lead emissions is zinc smelters. The significant role of the Silesia-Cracow region for the global production of lead, zinc and cadmium in the nineteenth and early twentieth century is stressed. The volume of lead production in the world and Poland is presented. In terms of various uses of lead (car batteries, alloys, dyes, the addition of Pb tetraethyl to petrol, along with others), the most important sources of emissions of lead and its compound to the soil, water, and atmosphere are indicated. Sources and volumes of Pb emissions in Europe over the period 1955–2010 are summarised.

More detailed information related to lead emissions to the environment refers to the Silesia-Cracow area. Numerous smelters had produced lead, zinc, and alloys of non-ferrous metals for 200 years and associated with the local and regional contamination of the environment with heavy metals. Lead has powerful toxic effects on living organisms, especially its synthetic forms emitted by smelters and factories using this metal. Periods of the greatest prosperity of the Silesian lead, zinc and cadmium smelting were associated with the increase in employment, economic progress and enormous profits for their owners. On the other hand, they contributed to the catastrophic contamination of the environment and difficult to estimate the scale of illness in children and adults due to lead poisoning.

KEY WORDS: lead geochemistry, lead minerals, use of lead, Pb concentrations in soils, waters and air, historical lead pollution, Pb smelting in the Silesia-Krakow region

Wprowadzenie. Historia wykorzystania ołowiu

Ołów znany jest ludzkości od niepamiętnych czasów. W odróżnieniu od złota, srebra czy miedzi metal ten w środowisku naturalnym niezwykle rzadko występuje w postaci samoistnej (rodzimej, jak mówią mineralodzy). Wynika to z jego skłonności do wiązania się z siarką i formowania galeny, siarczku ołowiu – najposzechniejszego minerału tego metalu. Dostępność płytko zalegających złóż galeny, prosty sposób pozyskania z niej metalicznego ołowiu, jego niska temperatura topnienia (327°C) oraz własności umożliwiające zastosowanie do różnego rodzaju wyrobów powodowały, że już w starożytności produkcja tego metalu była znacząca (Settle, Patterson, 1980). Ponadto, z galeny wytapiano również srebro, co czyniło ten minerał jeszcze bardziej pożądanym (fig. 1). Ślady prehistorycznej eksploatacji złóż ołowiu znajdziemy w Europie, na Bliskim Wschodzie, w Indiach i Chinach.

Ołowiane koraliki ze stanowiska archeologicznego w Catal Hüyük koło Konyi w tureckiej Anatolii, datowanego na 6500 lat p.n.e., są najstarszym materialnym świadectwem użytkowania tego metalu (Rapp, 2002). Niewiele młodsze są ołowiane artefakty z Iraku, a najstarsze znaleziska ołowianych wyrobów z Iranu i Egiptu datowane są na 4000 lat p.n.e. (Rapp, 2002). W starożytnych Chinach metal ten znajdował zastosowanie do produkcji brązu ołowiowego, z którego wyroby znane są z okresu kultury Erlitou (1900–1600 p.n.e.). Z ołowiu były wykonane naczynia do picia z czasów dynastii Yin (1600–1046 p.n.e.).

Pierwsze pisemne wzmianki o tym metalu znane są z egipskiego kompendium wiedzy medycznej datowanego na około 1550 rok p.n.e. Na babilońskich tablicach znalezionych w bibliotece asyryjskiego króla Ashurbanipala (668–626 p.n.e.) zapisano hymn do Gibila – boga ognia: „Ty stapiasz miedź i ołów, czystym czynisz złoto i srebro”. W biblijnej Księdze Wyjścia (15, 10) z kolei zawarta jest aluzja do dużego ciężaru ołowiu: „[...] utonęli jak ołów w potężnym morzu” (Van der Krogt, 2010).

Ołowiane kotwice i pieczęcie były w powszechnym użyciu w starożytnej Grecji, a Greczynki upiększały swoje twarze „białym ołowiem” wytwarzanym z węglańu ołowiu (Rapp, 2002). Największy wpływ na wielkość produkcji ołowiu, a także srebra, miało poznanie kupelacji, metody stosowanej do wydzielania srebra z rud ołowiowych w procesie pirometalurgicznym. W helleńskiej epoce brązu ważnym i praktycznie jedynym źródłem srebra było złożo ołowiu „Laurion” znajdujące się niedaleko Aten. Ołów i pozyskiwane z jego rudy srebro w znacznym stopniu przyczyniły się do rozwoju kultury mykeńskiej (Stos-Gale, Gale, 1982).

Ołów szczególnie upodobali sobie Rzymianie i to oni nadali mu nazwę *plumbum*, od której pochodzi symbol Pb tego pierwiastka chemicznego. Ołów był cennym metalem dla gospodarki rzymskiej, o czym świadczą zapiski Pliniusza Starszego (23–79 n.e.): „[...] chciwość pragnie srebra, ale ucieszy się i z ołowiu” (Plinius Secundus Caius 79). Na początku naszej ery, w szczytowym okresie rozwoju Cesarstwa Rzymskiego produkcja ołowiu osiągnęła 80 tys. ton (fig. 1), co w przybliżeniu dorównuje produkcji tego metalu w czasie dziewiętnastowiecznej rewolucji przemysłowej (Hong i in., 1994). Z ołowiu Rzymianie wyrabiali rury wodociągowe, monety, trumny, urny, tabliczki inskrypcyjne, odważniki, pieczęcie. Używano go do produkcji szkła i glazury (Tite i in., 1998). Ze stopów ołowiu

i cyny, w różnych proporcjach tych dwóch metali, często z dodatkiem miedzi i antymonu, wytwarzano rozmaite przedmioty codziennego użytku. Tlenki ołowiu były powszechnie używane jako czerwone pigmenty. Nie zdając sobie sprawy z toksyczności tego metalu, potrawy słodzono octanem ołowiu, tzw. cukrem ołowiowym, który był także dodawany do wina jako środek konserwujący (Järup, 2003). Niektórzy dopatrują się nawet przyczyn upadku cywilizacji rzymskiej w zatruciu metalami ciężkimi, głównie ołowiem (Nriagu, 1983; Lessler, 1988; Hernberg, 2000). Tak szerokie zastosowanie ołowiu zmuszało Rzymian do poszukiwań jego złóż. Od V wieku p.n.e. prowadzili intensywne poszukiwania i eksploatację złóż oraz wytapiali ołów i srebro na Półwyspie Iberyjskim. Od tego czasu skażenie środowiska ołowiem zaznaczyło się w wymiarze globalnym.

W odróżnieniu od złota, które można użytkować bez przeróbki metalurgicznej, ołów musi być wytopiony ze swojej rudy. Z historycznymi procesami masowego wytopu tego metalu wiązała się emisja ołowianych oparów przenoszonych z prądami powietrza na odległość tysięcy kilometrów, aż do obszarów podbiegunowych. W warstewkach lodu z północnej Grenlandii stwierdzono zróżnicowanie zawartości ołowiu bardzo dobrze skorelowane z działalnością gospodarczą w basenie Morza Śródziemnego (Hong i in., 1994; McConnell i in., 2018). Wzrost koncentracji tego metalu zaobserwowano w warstewce lodu sprzed 800 lat p.n.e., czyli z czasu ekspansji Fenicjan. Maksymalny opad ołowiu rzędu 0,6 mikrograma na metr kwadratowy na rok obserwowany w lodzie Grenlandii odpowiada gospodarczemu rozkwitowi Imperium Rzymskiego w okresie Pax Romana, czyli od schyłku republiki rzymskiej w I wieku p.n.e. do około 150 roku n.e. Emisja ołowiu szacowana jest w tym czasie na około 1,5 tys. ton rocznie (McConnell i in., 2018).

Produkcja ołowiu prowadzona na dużą skalę od czasów rzymskich (fig. 1) miała wpływ na zanieczyszczenie tym metalem gleb i wód w Anglii (Merrington, Alloway, 1994), Szwecji (Renberg i in., 2002) oraz Hiszpanii (Sanchez i in., 1998). Popyt na ołów i srebro miał też znaczący wpływ na inne elementy środowiska. W średniowieczu kopalnie, a zwłaszcza huty ołowiu i srebra zużywały ogromne ilości drewna, co prowadziło do masowego wycinania lasów. W konsekwencji, pośrednim efektem wydobywania rud ołowiu i srebra w rejonie olkuskim była degradacja gleb i powstanie obszarów pustynnych, na przykład Pustyni Błędownskiej.

W obszarze śląsko-krakowskim od XII wieku w sąsiedztwie złóż galeny bogatej w srebro powstawały ośrodki hutnictwa ołowiu i srebra. Prace archeologiczne umożliwiły odkrycie pieców hutniczych, płuczek rud, placzków surowego ołowiu, srebrnych monet oraz licznych artefaktów z ołowiu, glejty lub srebra (Rozmus, 2014; Cabała i in., 2020). Badania geochemiczne i mineralogiczne wskazują, że w historycznych osadach hutniczych oraz miejscach wzbogacania rud lokalne środowisko zostało zanieczyszczone pierwotnymi i syntetycznymi minerałami ołowionośnymi (Cabała i in., 2013; Cabała i in., 2020).

W średniowieczu wzrost produkcji ołowiu w znacznej części związany był z popytem na srebro i jego wysoką wartością. Wysokie ceny srebra i ołowiu umożliwiały finansowanie drogich prac poszukiwawczych, udostępniających i odwadniających. Istotną rolę w rozwoju górnictwa w regionie śląsko-krakowskim odgrywał także przepływ myśli górniczej z niezbyt odległych ośrodków górnictwa ówczesnej Europy (Gór Harzu, Gór Kruszcowych, Sudetów oraz Karpat). O znaczeniu ołowiu i srebra dla skarbu i gospodarki państwa może świadczyć decyzja cesarza niemieckiego Henryka III (XI wiek) o ustanowieniu prowizorycznej stolicy cesarstwa w Goslarze u stóp Harzu w celu sprawowania kontroli nad eksploatacją ołowiu, miedzi i srebra w pobliskich kopalniach Rammelsberg (Cabała, 2010).

W następnych wiekach zainteresowanie ołowiem nie malało, a nowe zastosowania tego metalu zwiększały popyt. Wynalezienie w 1450 roku przez Johanna Gutenberga metody druku z zastosowaniem ruchomej czcionki spowodowało, że od XV wieku do drugiej połowy XX stulecia podstawowym materiałem do produkcji czcionek był stop drukarski, którego główny składnik stanowił ołów z dodatkiem antymonu i cyny. Od tego czasu zawodową chorobą zecerów stała się ołowica (Michaels i in., 1991). Wynalezienie broni palnej zwiększyło zapotrzebowanie na ołów do produkcji amunicji. W 1784 roku generał Henry Shrapnel opracował stop ołowiu, tzw. twardy ołów, zawierający 10–13% antymonu, który od XIX wieku stosowano do produkcji amunicji na masową skalę (Bell, 2020).

Do wzrostu emisji ołowiu, począwszy od XIX wieku, znacząco przyczyniła się duża opłacalność produkcji cynku, ponieważ rudy i koncentraty cynkowe zawierają zwykle znaczące ilości ołowiu, który w procesach produkcji cynku może uwalniać się do środowiska. Wysokie ceny i popyt na cynk stymulowały rozwój kopalń oraz hut cynku i ołowiu w Belgii (La Calamine, Plombières),

USA (Missouri, Tri-State District), Niemczech (Harz) i Polsce (rejon śląsko-krakowski). W latach 60. XIX wieku ze śląskich i zagłębiowskich kopalń oraz hut pochodziło prawie 40% światowej produkcji cynku (Cabała, Sutkowska, 2006).

W 1825 roku na Śląsku czynnych było około 18 kopalń galmanu¹ i 26 hut cynku, produkujących ponad 12 000 ton cynku rocznie (Cabała, Badera, 2015). Na wysoką opłacalność produkcji cynku wskazuje fakt, że w drugiej połowie XIX wieku wartość jednej jego tony odpowiadała wartości około 900 ton węgla. W tym czasie do wytopienia 1 tony cynku zużywano 2 tony galmanu i około 20 ton węgla (Leś-Rudnicka, 2002). Jednym z autorów postępu technologicznego w zakresie hutnictwa cynku i ołowiu był Johann Ch. Ruberg, który w 1798 roku w Wesołej koło Mysłowic opracował opłacalną metodę (tzw. śląską) otrzymywania metalicznego cynku z utlenionych rud cynkowo-ołowiowych (Jamrozy, Rączka, 1999). Nowatorstwo tej metody polegało na poziomym ustawieniu retorty, dzięki czemu wsad i paliwo mogły być podawane bez chłodzenia całego układu. Wydajność paliwa została znacznie zwiększona. Piece mufłowe zaprojektowane przez Ruberga po ulepszeniu były wykorzystywane w śląskich hutach cynku do lat 80. XX wieku, między innymi w Zakładach Metalurgicznych Silesia w Katowicach-Wełnowcu. W pierwszej połowie XIX wieku cynk był produkowany głównie z węglanowych rud utlenionych (galmanów), później „śląską” metodą wytapiano cynk i ołów także z rud siarczkowych (Cabała, 2010).

Pod koniec lat 20. XX wieku w rejonie śląsko-krakowskim działały 33 huty cynku (Grzechnik, 1978). Kolejny wzrost zapotrzebowania na metale zaznaczył się w drugiej połowie XX wieku i przyczynił się do intensyfikacji wydobywania rud cynkowo-ołowiowych. W rejonie bytomskim do początku lat 80. XX wieku działała kopalnia Orzeł Biały. W rejonie olkuskim najdłużej funkcjonowała kopalnia Bolesław (od początku XX wieku do 1998 roku). W latach 60. XX wieku uruchomiono wydobywanie w kopalni Olkusz (1962–2003), nieco później w kopalni Pomorzany (1974–likwidacja w 2021 roku). W rejonie chrzanowskim czynne były kopalnie Matylda (1850–1972), Galmany i Jaworzno (XIX wiek–1958) oraz najdłużej istniejąca kopalnia Trzebionka (1968–2009).

¹ Galmany to utlenione rudy cynkowo-ołowiowe, w których metale te występują głównie w minerałach węglanowych, a żelazo w tlenkach.

W Polsce największe wydobyte rud cynkowo-ołowiowych osiągnięto w drugiej połowie lat 70. W 1975 roku Polska była szóstym producentem cynku na świecie (243 tys. ton) (Plachy i in., eds., 2000). Obecnie krajowa produkcja rafinowanego cynku wynosi około 140 tys. ton, a produkcja ołowiu około 160 tys. ton.

W odróżnieniu od innych metali, nawet potencjalnie toksycznych, które w odpowiednich, niewielkich dawkach są nam niezbędne do prawidłowego funkcjonowania, ołów nie jest ludzkiemu organizmowi do niczego potrzebny i jest toksyczny w każdej ilości (Hernberg, 2000; Rostański i in., 2015; Wani i in., 2015). „Ołów jest metalem śmierci, ponieważ przez niego się umiera, a jego ciężar jest przejawem woli upadku, który jest właściwy ciału zmarłego” – pisał Primo Levi (2011, s. 131). Dwa tysiące lat temu toksyczne oddziaływanie ołowiu na zdrowie ludzi nie były znane, jednak już wtedy niekorzystny wpływ rur ołowianych na jakość wody sygnalizował Witruwiusz (80–15? p.n.e.): „[...] woda płynąca przez gliniane rury jest zdrowsza niż ta przepuszczona przez ołów” (Vitruvius, 1914).

Ołów jest pierwiastkiem słabo mobilnym w litosferze, stąd nie stwarza zagrożenia w warunkach naturalnych. Znacznie większy jego wpływ na środowisko jest związany z wydobyciem i przeróbką rud ołowiu oraz hutnictwem. Szczególnie niebezpieczne dla zdrowia ludzi są syntetyczne związki ołowiu emitowane do atmosfery w procesach spalania benzyn ołowiowych, niektórych odpadów oraz pochodzące z materiałów, z których wykonane są przedmioty codziennego użytku (akumulatory, farby, plastiki, środki ochrony roślin, stopy ołowiowe, chemikalia i inne).

Według Amerykańskiej Agencji ds. Substancji Toksycznych i Rejestru Chorób (ATSDR, 2007) poziom ołowiu w środowisku wzrósł ponad tysiąckrotnie w ciągu ostatnich trzech stuleci i jest to związane wyłącznie z działalnością człowieka. Największy wzrost nastąpił w latach 1950–2000 i odzwierciedlał zwiększone zużycie benzyny ołowiowej na całym świecie.

W Polsce największa emisja ołowiu spowodowana jest eksploatacją, flotacją i hutnictwem rud cynkowo-ołowiowych w rejonie śląsko-krakowskim oraz rud miedzi na Dolnym Śląsku. Tereny w sąsiedztwie kopalń, składowisk, hut cynku i ołowiu oraz miedzi i srebra są zanieczyszczone ołowiem, a także metalami ciężkimi z nim współwystępującymi (Zn, Cu, Cd, Tl, Hg, Ni, Co, Mo) oraz metaloidami (As i Sb) (Cabała, 2009; Chrastny i in., 2012; Rostański i in., 2015).

W czasach współczesnych globalna hutnicza produkcja ołowiu jest liczona w milionach ton, proporcjonalnie wzrosła również emisja tego metalu do gleb, atmosfery i wód.

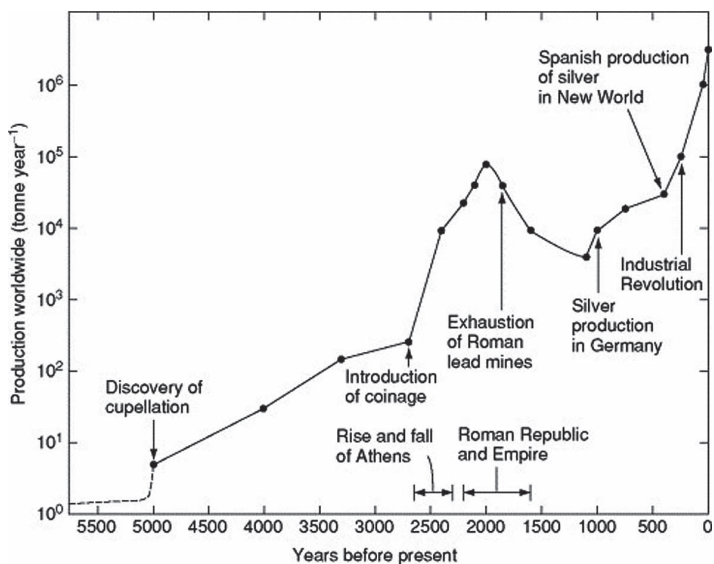


Fig. 1. Przemysłowa produkcja ołowiu w ostatnich pięciu tysiącach (Settle, Patterson, 1980).

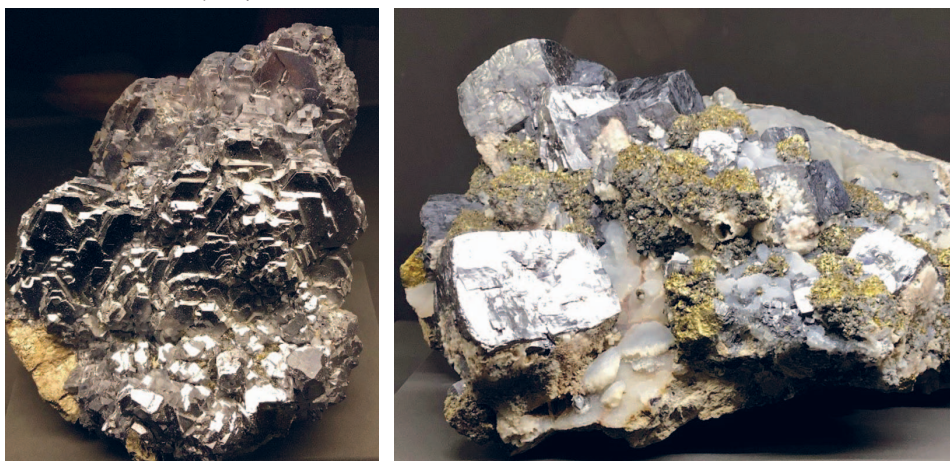
Geochemia i mineralogia ołowiu

Średnia zawartość ołowiu w skorupie ziemskiej szacowana jest na 10–14 mg/kg (0,001%), co lokuje go na 36. miejscu wśród 94 naturalnych pierwiastków chemicznych. Dla porównania, żelaza jest 5%, lecz ołowiu jest dziesięć tysięcy razy więcej niż srebra. Ołów jest jedynym pierwiastkiem chemicznym tworzącym się nieustająco w wyniku promieniotwórczego rozpadu uranu i toru, którego końcowymi produktami są trzy trwałe izotopy tego pierwiastka. To za ich sprawą udało się Clairowi Pattersonowi w 1953 roku ustalić wiek naszej planety na

4,55 miliarda lat. Metoda uranowo-ołowiowa jest dzisiaj powszechnie stosowana do określania wieku skał.

Ołów występuje w skorupie ziemskiej praktycznie wyłącznie jako jon na drugim stopniu utlenienia, rozproszony w znikomych ilościach w minerałach skałotwórczych, a jego koncentracje złożowe powstały głównie w wyniku działania gorących roztworów wodnych (hydrotermalnych), w mniejszym stopniu natomiast w procesach wulkanicznych i na drodze sedymentacji (złoża osadowe). Ołów jest geochemicznie spowinowacony z cynkiem, stąd obydwa te metale często tworzą wspólne złoża.

Znanych jest 440 minerałów ołowiu (Mindat, 2021), z których aż 37% stanowią związki jego jonów z siarką w postaci siarczków i tzw. siarkosoli. Najpowszechniejszym minerałem ołowiu, a zarazem jego podstawową rudą jest galena (PbS). Na świecie znanych jest ponad 22 tys. miejsc jej występowania (Mindat, 2021). Często stowarzyszona jest ona z siarczkami cynku (sfaleryt, wurcyt) i żelaza (piryt, markasyt). W galenie jony ołowiu i siarki ułożone są regularnie i naprzemianlegle na wzór jonów sodu i chloru w halicie (sól kamienna). W konsekwencji, kryształy galeny mają kształt sześciianów, ośmiościanów lub są kombinacją tych form (fot. 1).



Fot. 1. Kryształy galeny z Dalnegorska (Rosja; po lewej) i z Nordheim (Westfalia, Niemcy). Zwraca uwagę silny połysk galeny (fot. J. Janeczek; okazy z kolekcji muzeum Terra Mineralia we Freibergu).

Kształt kryształów w połączeniu z ich srebrzysto-szarą barwą, dużą kruchością objawiającą się doskonałą kostkową łupliwością, małą twardością (2,5 w 10-stopniowej skali twardości Mohsa; z trudem daje się zarysować paznokciem), bardzo dużym ciężarem wynikającym z dużej gęstości ($7,5 \text{ g/cm}^3$) oraz silnym metalicznym połyskiem czynią galenę łatwo rozpoznawalną. W kontekście jej bardzo dużej kruchości warto odnotować światowy fenomen rzeźbiarski, jakim jest figura św. Barbary o wadze 1800 kilogramów eksponowana w kaplicy kościoła św. Karola Boromeusza na wzgórzu Karczówka koło Kielc, wykonana przez świętokrzyskiego górnika Hilarego Mała z wydobytej przez niego w 1646 roku bryły galeny (http://geoportal.pgi.gov.pl/zrozumiec_ziemie/wycieczki/swietokrzyskie_1/dzien_I/punkt_1_3 [data dostępu: 15.04.2021]).

Niektóre galeny są tyleż źródłem ołowiu, co srebra, którego zawartość może wynosić nawet od 1 do 2%. Srebro występuje w galenie w postaci wrostków rozmaitych minerałów tego metalu o rozmiarach nanometrycznych² do ułamków milimetra. Polscy górnicy określali srebronośną galenę mianem srebrzanki. To z obecnością srebrzanki należy wiązać rozwój górnictwa srebra i ołowiu w rejonie bytomsko-tarnogórskim wzmiankowanym już w bulli Innocentego II z 1136 roku (Sperka, 2011). Łatwość pozyskiwania srebra ze srebronośnej galeny uczyniła z niej główne źródło tego metalu, gdyż wartość 1% srebra w galenie przewyższa 364 razy wartość ołowiu (<https://geology.com/minerals/silver.shtml> [data dostępu: 15.04.2021]). Stąd złożowe skupienia srebronośnej galeny uważane są nie tyle za złoża ołowiu, ile srebra.

W warunkach utleniających galena może ulegać ograniczonemu rozpuszczaniu, a uwolnione jony ołowiu Pb^{2+} w środowisku kwaśnym wytrącają się w postaci siarczanu (minerał anglezyt, PbSO_4). Z kolei w środowisku obojętnym i zasadowym przy udziale rozpuszczonego dwutlenku węgla powstaje węglan (minerał cerusyt, PbCO_3) (Garrels, 1960). Obydwa te minerały występują powszechnie w strefie utlenienia złóż ołowiu (fot. 2).

W środowisku utleniającym ołów uwolniony z galeny lub innych siarczków może połączyć się także z jonami fosforanowymi, tworząc trudno rozpuszczalny minerał piromorfit (fot. 3). Piromorfit (chlorofosforan ołowiu) ze względu na słabą rozpuszczalność w wodzie został zaproponowany jako mineralna bariera

² Nanometr jest miliardową częścią metra.

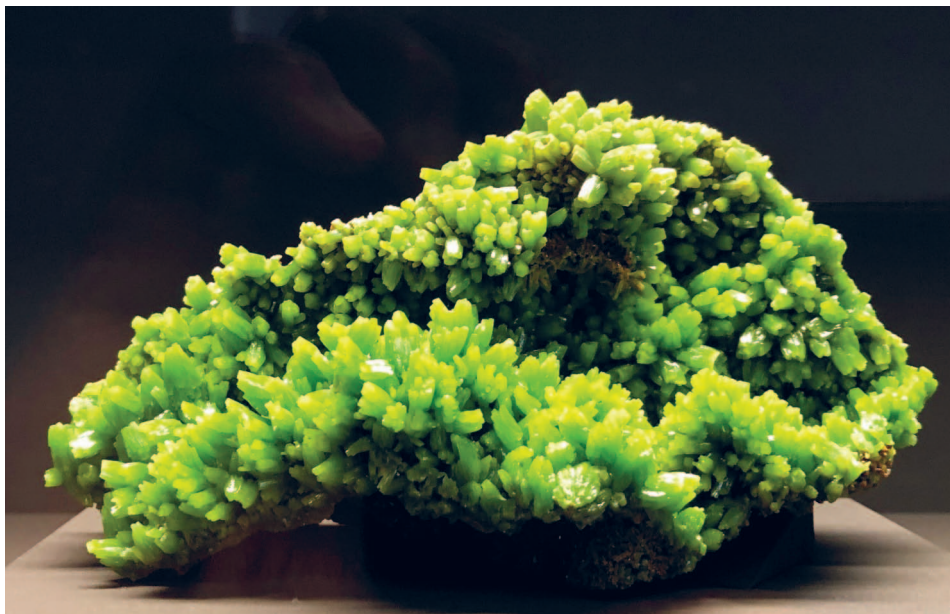


Fot. 2. Kryształy miodowego anglezytu na galenie z Touissit w Maroku i szkieletowe kryształy cerusytu z Tsumeb w Namibii (fot. J. Janeczek; okazy z kolekcji muzeum Terra Mineralia we Freibergu).

geochemiczna dla migrującego ołowiu. Wprowadzenie jonów fosforanowych do skażonych gleb lub gruntów powinno w szerokim zakresie kwasowości i zasadowości roztworów glebowych skutkować wytrąceniem piromorfitu, w ten sposób unieruchamiając jony ołowiu. W Wielkiej Brytanii natomiast do wody pitnej dodawane są jony fosforanowe, aby związały ołów uwalniany z rur wodociągowych. Badania osadu wytrąconego z wody wykazały, że utworzył go piromorfit, w którym od 20 do 40% ołowiu zostało zastąpione wapniem (Hopwood i in., 2016). Taki minerał nazywa się apatytem ołowiowym. Reakcja odwrotna może zachodzić w ludzkich kościach – są one w 70% zbudowane z apatytu, w którym ołów może wyprzeć wapń w ilości nawet do 70 mg/kg (Migaszewski, Gałuszka, 2016). Podwyższone stężenie ołowiu w kościach skutkuje nie tylko ich osłabieniem, zahamowaniem wzrostu dzieci, ale także szeregiem schorzeń całego organizmu. Ponadto, ołów skumulowany w kościach i zębach może być uwalniany do krwiobiegu kobiet w ciąży i niekorzystnie oddziaływać na płód (<https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/lead-poisoning-and-health> [data dostępu: 15.04.2021]).

W strefie utlenienia galeny spotykane są jaskrawo ubarwione minerały ołowiu: jasnozielony lub żółty arsenian – mimetyt, czerwony wanadan – wanadynit, czerwony molibdenian – wulfenit, czy znacznie rzadziej występujący pomarańczowo-czerwony chromian – krokoit. Wszystkie te wtórne minerały

ołowiu powstają w miejscu lub w pobliżu pierwotnego występowania galeny, dowodząc tym samym niewielkiej naturalnej ruchliwości ołowiu. Wszakże mobilność ołowiu rośnie w obecności niektórych związków organicznych, na przykład kwasów fulwowych w glebie, i w ten sposób może on stać się biodostępny (Clausen i in., 2011).



Fot. 3. Kryształy piromorfitu z kopalni Daoping w Gongcheng, prowincja Guangxi, Chiny (fot. J. Janeczek; okaz z kolekcji muzeum Terra Mineralia we Freibergu).

Produkcja ołowiu

Przeróbka siarczkowych rud cynkowo-ołowiowych metodą flotacji jest stosowana do produkcji koncentratów galenowych zawierających od 55% do 72%

ołowiu. Znacznie mniejsze znaczenie ma pozyskiwanie ołowiu z węglanu ołowiu cerusytu (PbCO_3).

Ołów jest produkowany metodami hutniczymi. Jedną z najczęściej stosowanych jest metoda pieca szybowego, tzw. ISP (Imperial Smelting Process). W procesie ISP koncentraty siarczków ołowiu i cynku poddawane są prażeniu w celu ich utlenienia. Powstały tlenek ołowiu redukuje się do ciekłego, metalicznego, surowego ołowiu w stosunkowo niskiej temperaturze (około 500°C). Redukcja tlenku cynku za pomocą tlenku węgla zachodzi w znacznie wyższej temperaturze – około 1000°C . Pary cynku są gwałtownie chłodzone i zraszane rozpylonym ciekłym ołowiem; w temperaturze około 600°C zachodzi kondensacja metalicznego cynku. W etapie rafinacji (usuwania zanieczyszczeń) z ciekłego stopu odzyskuje się srebro, przy zastosowaniu tzw. metody Parkesa. Polega ona na odsrebrzaniu cynkiem i wykorzystaniu własności formowania się lżejszych niż ołów związków srebra i cynku (Ag_2Zn_3 , Ag_2Zn_5) o temperaturach topienia od około 630 do 660°C . Na powierzchni tworzy się srebronośna pianka, z której odzyskuje się srebro. Rafinacja surowego ołowiu w celu usunięcia zanieczyszczeń umożliwia także odzysk innych pierwiastków, na przykład kadmu, talu, arsenu czy antymonu.

W Polsce pierwotny (nierafinowany) ołów jest pozyskiwany z rud cynkowo-ołowiowych i importowanych koncentratów cynkowo-ołowiowych w Hucie Cynku „Miasteczko Śląskie” (ZGH Bolesław S.A.) oraz z rud miedzi w Hucie Miedzi „Legnica” (KGHM Polska Miedź S.A.). Roczna krajowa produkcja pierwotnego ołowiu zmieniała się w ostatnich 30 latach od 52 do 120 tys. ton (Kowalska i in., 2018). Po zamknięciu w 2020 roku kopalni cynku i ołowiu Pomorzany koło Olkusza pierwotny ołów otrzymywany jest jedynie z rud wydobywanych w kopalniach miedzi lub z importowanych koncentratów cynkowo-ołowiowych. Krajowa produkcja ołowiu rafinowanego z ołowiu z koncentratów oraz pochodzącego z recyklingu wynosiła w 2019 roku około 160 tys. ton.

Roczna światowa konsumpcja rafinowanego ołowiu w 2020 roku wynosiła 11,88 mln ton (Statista, 2021a). Roczna produkcja górnicza ołowiu wynosi około 5 mln ton (ILA, 2015). Dostosowanie się przemysłu do restrykcyjnych przepisów regulujących gospodarowanie złomami i odpadami zawierającymi ołów spowodowało, że poziom recyklingu ołowiu jest coraz wyższy, a jego produkcja ze źródeł wtórnych jest większa niż produkcja z rud cynkowo-ołowiowych.

Poziom recyklingu ołowiu z akumulatorów wynosi w USA około 80%, a w UE około 60% (ILA, 2015). Najważniejszym zastosowaniem ołowiu i jego stopów są akumulatory kwasowe używane w przemyśle samochodowym (fig. 2), dlatego przetwórstwo złomów akumulatorowych (stopy ołowiowo-antymonowe) ma największe znaczenie we wtórnym obrocie tym metalem. W Polsce największym producentem ołowiu ze złomów (recykling akumulatorów) jest Orzeł Biały S.A. (około 40% udziału w rynku); mniejszą produkcję ma firma Baterpol.

Globalne zasoby ołowiu szacowane są na 88 mln ton (według USGS Mineral Commodity Summaries 2018). Największe jego zasoby udokumentowane są w: Australii (36 mln ton), Chinach (18 mln ton), Peru (6 mln ton), Meksyku (5,6 mln ton), USA (5 mln ton) i Rosji (4 mln ton) (Statista, 2021b). Największymi górnictwami producentami ołowiu są: Chiny (1,9 mln ton), Australia (0,48 mln ton), USA (0,29 mln ton), Peru (0,24 mln ton), Meksyk (0,24 mln ton), Rosja (0,22 mln ton), Indie (0,21 mln ton), Turcja (0,072 mln ton) (Statista, 2021b).

Perspektywy udostępnienia nowych złóż rud ołowiu są mocno ograniczone. Wyczerpaniu uległy złoża zalegające płytko, o korzystnych warunkach geologiczno-górnictwowych. Tymczasem zapotrzebowanie na ołów do produkcji akumulatorów samochodowych nie maleje. Spadek nastąpi jedynie w sytuacji masowego zastąpienia tradycyjnych akumulatorów przez akumulatory polimerowe lub inne w samochodach elektrycznych. Deficyt ołowiu i perspektywa ograniczonej podaży powodują, że cena ołowiu na rynkach światowych w ostatnich 20 latach wzrosła prawie trzykrotnie i zrównała się z ceną cynku.

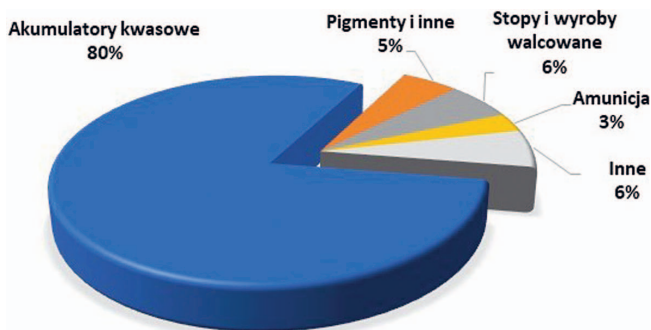


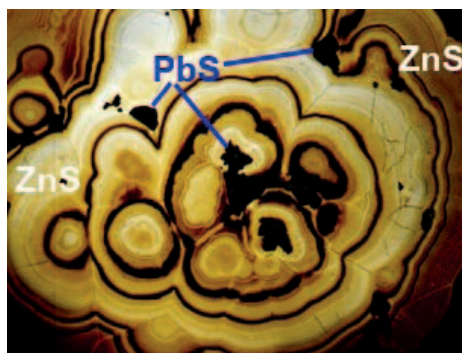
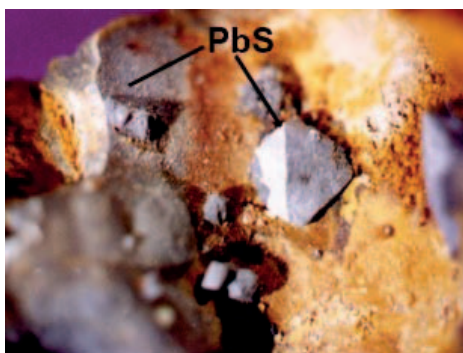
Fig. 2. Wykorzystanie ołowiu w przemyśle (według International Lead and Zinc Study Group, 2020).

Ołów w złożach rud Zn-Pb

Największe zasoby ołowiu są związane w złożach rud cynku i ołowiu, znaczące są także koncentracje w złożach rud miedzi i molibdenu. Rudy ołowiu występują w trzech głównych typach złóż (Leach i in., 2010):

- 1) sedymentacyjno-ekshalacyjnych (Sedex),
- 2) hydrotermalnych typu Mississippi Valley (MVT),
- 3) wulkanogenicznych masywnych siarczkach (VMS).

W obszarze śląsko-krakowskim (fig. 3) występują jedne z największych w Europie złóż rud cynkowo-ołowiowych zaliczanych do typu MVT (Heijlen i in., 2003). Złoża te lokują się w wapienno-dolomitycznych skałach środkowego triasu, rzadziej dewonu (Cabała, Konstantynowicz, 1999). Są to rudy siarczkowe w skałach węglanowych (dolomitach i wapieniach) o prostym składzie mineralnym (tab. 1). Z minerałów kruszcowych dominują siarczki cynku (sfaleryt), ołowiu (galena) i żelaza (piryt i markasyt), którym rzadko towarzyszy siarczek kadmu (grenockit) (fot. 4). Bardzo rzadko identyfikowano siarkosole arsenowo-ołowiowe, ołowiowo-talowe i arsenowo-antymonowe (Harańczyk, 1965).



Fot. 4. Kryształy galeny (PbS) w rudzie cynku i ołowiu z kopalni Olkusz. Galena w blendzie cynkowej (ZnS) z kopalni Pomorzany. Fot. J. Cabała.

Płytko zalegające części złóż zbudowane są z wietrzeniowych, utlenionych rud cynkowo-ołowiowych, tzw. galmanów, w których ołów, cynk i żelazo są związane w minerałach wtórnych (tab. 1). W wyniku utlenienia pierwotnych siarczków ołowiu powstały anglezyt i cerusyt. W galmanach często zachowały się relikty nieutlenionej galeny (Żabiński, 1960, 1964; Cabała, 2001; Boni, Large, 2003).

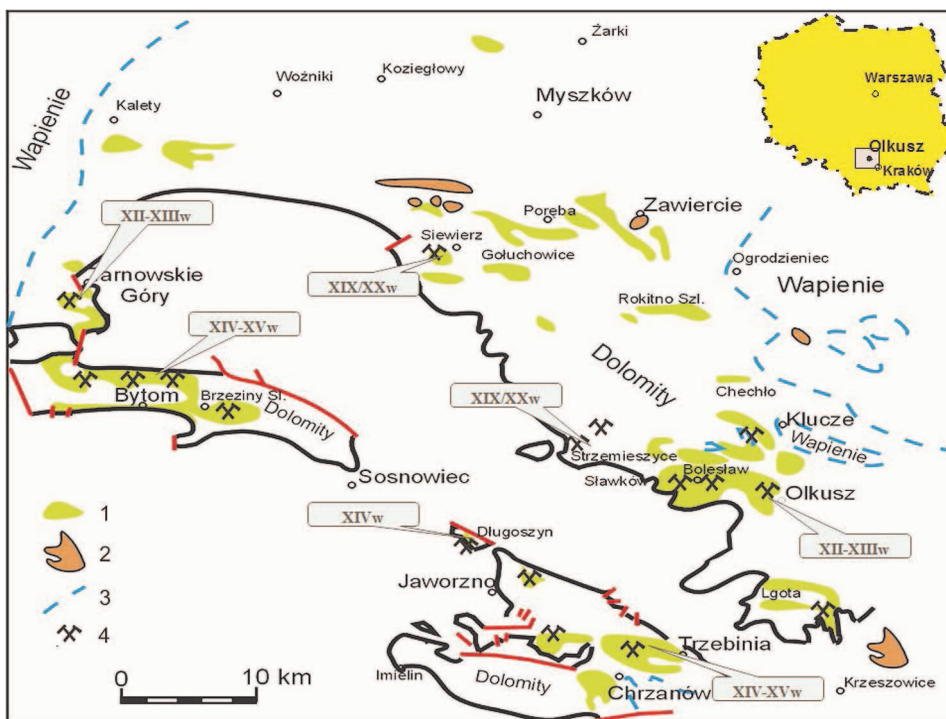


Fig. 3. Występowanie złóż rud cynkowo-ołowiowych w rejonie śląsko-krakowskim. Objaśnienia: 1 – obszary występowania mineralizacji cynkowo-ołowiowych, 2 – wychodnie skał dewonu, 3 – zasięg występowania dolomitów kruszczośnych, 4 – miejsca wydobywania rud srebrno-ołowiowych lub cynkowo-ołowiowych (od XII do XX wieku) (Cabała, Sutkowska, 2006).

W śląsko-krakowskich, a także innych złóżach MVT zawartość cynku jest zwykle trzy-, czterokrotnie wyższa niż ołowiu. W rudach rejonu olkuskiego

średnie proporcje cynku do ołowiu i do kadmu wynoszą 180 : 60 : 1 (Cabała, Konstantynowicz, 1999; Cabała, 2000).

Poziom koncentracji ołowiu, cynku i kadmu, jak również innych pierwiastków towarzyszących (tal, arsen, antymon, srebro) jest bardzo zróżnicowany i wysoki (Viets i in., 1996). Wysokie są też koncentracje tych pierwiastków w odpadach i glebach z rejonów eksploatacji i przeróbki rud (tab. 2).

Tabela 1. Minerale występujące w śląsko-krakowskich rudach cynkowo-ołowiowych (Cabała, 2009)

Minerały płonne występujące w rudach Zn-Pb
dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$; dolomit ankerytowy, ankeryt $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$ kalcyt CaCO_3 ; montmorillonit $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}\text{Al}, \text{Mg}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ illit $(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]$; kaolinit $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ kwarc, chalcedon, SiO_2
Minerały pierwotne
markasyt FeS_2 , piryt FeS_2 , melnikowit FeS_2 sfaleryt α $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$; wurcyt β $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$; brunkit $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$ galena PbS grenockit CdS baryt BaSO_4 jordanit $\text{Pb}_{14}\text{As}_6\text{S}_{23}$; gratonit $\text{Pb}_9\text{As}_4\text{S}_{15}$
Minerały wtórne
getyt α $\text{FeO}(\text{OH})$, lepidokrokit β $\text{FeO}(\text{OH})$ smitsonit ZnCO_3 ; monheimit $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{CO}_3$; minrecordyt $\text{Ca}, \text{Zn} (\text{CO}_3)_2$ cerusyt PbCO_3 ; otawit CdCO_3 jarosyt $\text{KFe}_3 (\text{SO}_4)_2 (\text{OH})_6$; plumbojarosyt $\text{PbFe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$ rozenit $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; kopiaipit $\text{Fe}^{++}\text{Fe}^{+++}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$; melanteryt $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ szomolnokit $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ goslaryt $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; bianchit $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hemimorfit $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ anglezyt PbSO_4

Ołów w powietrzu, glebie i wodzie

Ołów w powietrzu

Ołów w powietrzu atmosferycznym występuje głównie w postaci cząstek mineralnych w pyłe zawieszonym, a niewielka jego ilość w postaci gazowych związków organicznych.

Pierwiastek ten pojawił się w powietrzu atmosferycznym w ilości istotnej z punktu widzenia zdrowia ludzi wraz z nastaniem masowego wytopu ołowiu i srebra z ich rud. Nasza wiedza o emisji ołowiu i innych metali do atmosfery w minionych czasach pochodzi z badań pyłów atmosferycznych zdeponowanych w lodzie lodowcowym (Hong i in., 1994; McConnell i in., 2018) i torfowiskach (De Vleeschouwer i in., 2010). Wynika z nich, że zawartość ołowiu wyemitowanego ze źródeł naturalnych w czasach przedindustrialnych nie przekraczała jednego nanograma w metrze sześciennym powietrza. Głównymi naturalnymi źródłami ołowiu w atmosferze są erupcje wulkanów oraz wywiewanie związków tego metalu z gleb i zwietrzałych skał. Globalne emisje ołowiu z tych dwóch źródeł oszacowano odpowiednio na 1200 i 1400 ton rocznie (Patterson, Settle, 1987). Są one nieznaczące w porównaniu z około 300 tys. ton ołowiu emitowanego rocznie przez światowy przemysł w czasach największego zapotrzebowania na ten metal.

Po upadku Cesarstwa Rzymskiego globalna emisja ołowiu zmniejszyła się, a jej następny wzrost zaznaczył się dopiero we wczesnym średniowieczu. Badania izotopów ołowiu w osadach i torfowiskach północnej Europy wskazują, że szczególnie duży wzrost emisji tego metalu spowodowany był wzmożoną działalnością górnictwem oraz hutniczą zwłaszcza około 1200 roku i był porównywalny, a nawet nieco większy od zainicjowanego rewolucją przemysłową na przełomie XVIII i XIX wieku (Bränvall i in., 1999).

Ołów dostawał się i dostaje do powietrza atmosferycznego z wielu źródeł antropogenicznych: górnictwa i hutnictwa rud metali kolorowych, innych zakładów przemysłowych oraz w wyniku spalania paliw kopalnych (fig. 4). Stwierdzono, że stężenie ołowiu we krwi osób mieszkających na obszarach wydobycia galeny było o rząd wielkości mniejsze niż u osób narażonych na emisję

z pobliskich hut ołowiu (Migaszewski, Gałuszka, 2016). Duży wpływ na wzrost emisji tego metalu do atmosfery wywarło odkrycie w 1921 roku korzystnych własności czteroetylny ołowiu, $(C_2H_5)_4Pb$, (Et_4Pb) dla spalania benzyn w silnikach samochodowych. Związek ten, nazywany dodatkiem „beztukowym”, był wprowadzany do benzyny w ilości od 0,4 do 1,5 g/l w celu zwiększenia liczby oktanowej i poprawy sprawności procesu spalania. Dopiero w latach 80. XX wieku w USA oraz Unii Europejskiej wprowadzono przepisy ograniczające (Dyrektywa 85/210/EEC), a następnie eliminujące (Dyrektywa 87/416/EEC) stosowanie benzyn ołowiowych. Normy dla benzyn bezołowiowych ograniczyły zawartość ołowiu do 0,013 g/l (Storch i in., 2003). Toksycznych związków ołowiu nie wyeliminowano jednak całkowicie z benzyn, gdyż nadal są one dodawane do benzyny lotniczej Avgas (*aviation gasoline*) (FAA, 2019).

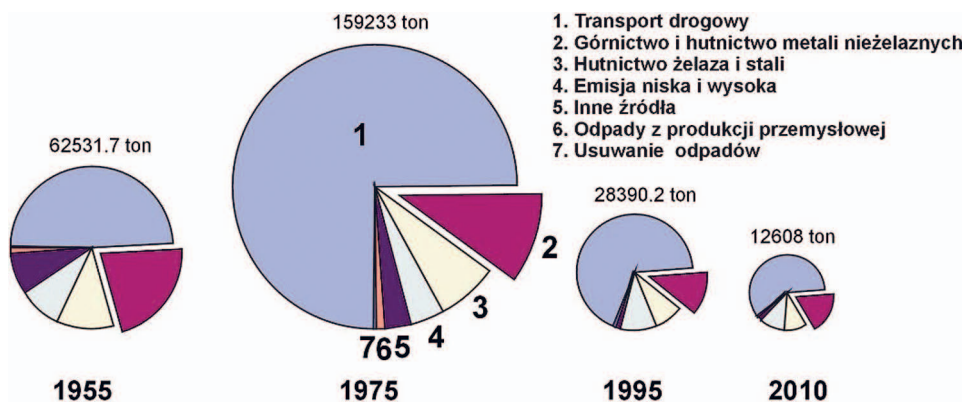


Fig. 4. Źródła emisji ołowiu do atmosfery w Europie (Pacyna, Pacyna, 2000).

Stopniowe wyeliminowanie benzyn ołowiowych spowodowało wyraźny spadek ilości gazowych związków ołowiu emitowanych do atmosfery (fig. 4). O ile w roku 1989 globalna emisja ołowiu do atmosfery wynosiła między 168 a 206 tys. ton rocznie, o tyle w 1995 roku spadła do 119 tys. ton, z czego 74% pochodziło ze spalania benzyny ołowiowej (Pacyna, Pacyna, 2001). Całkowity zakaz stosowania benzyny ołowiowej w krajach UE spowodował 98-procentowy spadek ilości ołowiu emitowanego przez transport kołowy w latach 1990–2017. Mimo to udział transportu samochodowego w całkowitej emisji ołowiu jest nadal

duży i wynosi około 20% (<https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/eea32-heavy-metal-hm-emissions-1/assessment-10> [data dostępu: 15.04.2021]).

Ograniczenie emisji związków ołowiu do atmosfery, począwszy od lat 80. XX wieku, znalazło swoje odzwierciedlenie w zmniejszeniu ilości ołowionośnych cząstek zdeponowanych grawitacyjnie w lodzie Grenlandii (McConnell i in., 2018) i w lodowcach alpejskich. Badania firnu i rdzeni lodowych z lat 1650–1994 w masywie Monte Rosa na pograniczu szwajcarsko-włoskim wykazały 25-krotnie wyższe stężenie ołowiu w latach 70. XX wieku niż w XVII stuleciu. Natomiast, począwszy od roku 1975, nastąpił znaczący spadek zawartości tego pierwiastka w firnie, co odpowiada spadkowi jego emisji do atmosfery (Schwikowski i in., 2004).

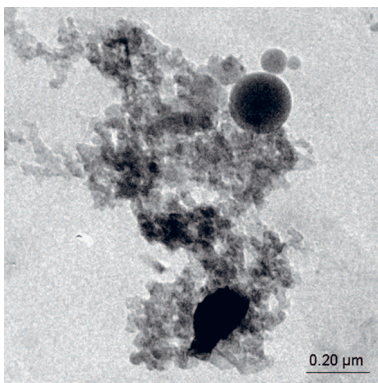
W Polsce najwyższy poziom emisji ołowiu notowany był w latach 70. (6981,9 t/rok), a w roku 1995 obniżył się do 959,7 t/rok (Pacyna, Pacyna, 2000). Niestety Polska z 20-procentowym udziałem jest obecnie największym emitentem ołowiu wśród 33 monitorowanych krajów europejskich (<https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/eea32-heavy-metal-hm-emissions-1/assessment-10> [data dostępu: 15.04.2021]).

Znacząco mniejszej emisji ze spalania benzyn towarzyszy względny wzrost udziału metalurgii metali nieżelaznych i spalania paliw kopalnych w uwalnianiu ołowiu do atmosfery. Ilościowo podrzędną rolę odgrywają inne źródła, w tym wtórna emisja związków ołowiu wyemitowanych przed laty, a trwale pozostających w środowisku. Przykładu nietypowych źródeł emisji dostarczyły badania powietrza w Korei Południowej, w których stwierdzono nanocząstki chromianu ołowiu stowarzyszone z kuleczkami sadzy. Zdaniem koreańskich badaczy cząstki te przywędrowały wraz z prądami powietrza z Chin, gdzie chromian ołowiu stosowany jest powszechnie w farbach używanych do malowania znaków na jezdniach (Lee i in., 2016).

Zakłady metalurgiczne są emitentem wielu związków ołowiu, takich jak: chlorki, węglany, siarczany, azotany, tlenki i siarczki (Czaplicka, Buzek, 2010). W popiołach lotnych dodatkowo zidentyfikowano krzemian ołowiu oraz tleno-wodorotlenek ołowiu (Funasaka i in., 2013). Niektóre z tych związków, jak chlorek czy azotan ołowiu, są łatwo rozpuszczalne w wodzie i po opadnięciu na powierzchnię ziemi wraz z nią infiltrują w gleby, gdzie mogą stać się biodostępne.

Spalaniu węgla kamiennego towarzyszy emisja chlorku, tlenku i innych związków ołowiu często zaadsorbowanych na powierzchni cząstek pyłu zawieszonego, zwłaszcza na sadzy (Jabłońska, 2003).

Wszystkie wymienione związki ołowiu występują powszechnie, choć w niewielkich ilościach, w pyłach atmosferycznych Górnego Śląska. Przykładowo, w pyłe zawieszonym w Zabrze w latach 2018–2019 zawartość ołowiu wynosiła od 6 do 110 ppm³ w metrze sześciennym powietrza. Dominował chlorek ołowiu, a w następnej kolejności: siarczan, węglan i tlenek tego metalu (Teper i in., 2020). W pyłe zawieszonym w aglomeracji górnośląskiej spotyka się nanometryczne ziarna galeny (Jabłońska, 2003) pochodzące zapewne z zakładów metalurgicznych (fot. 5). Większe ilości (do 3% objętościowych) galeny oraz chlorku ołowiu, w towarzystwie związków cynku, kadmu, a nawet talu, obserwowano we frakcji PM10 pyłu zawieszonego w masach powietrza napływających z zakładów produkujących te metale (Jabłońska, Janeczek, 2019).



Fot. 5. Ziarno galeny (w dolnej części fotografii) w agregacie sadzy oraz kuleczki szkła glino-krzemianowego w pyłe atmosferycznym PM10 z aglomeracji górnośląskiej (fotografia spod transmisyjnego mikroskopu elektronowego; autorstwo: M. Jabłońska; publikacja za zgodą Autorki zdjęcia).

Średnioroczne stężenie ołowiu w powietrzu w województwie śląskim wynosi od 2 do 13% (Tarnowskie Góry) poziomu dopuszczalnego, tj. 0,5 mikrogramów

³ ppm – części na milion.

na metr sześcienny ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (*Roczna ocena...*, 2018). Należy podkreślić, że limit dopuszczalnego stężenia ołowiu w Stanach Zjednoczonych jest bardziej restrykcyjny od norm europejskich i wynosi $0,15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (EPA, 2008).

Cząstki ołowionośne zawieszane w powietrzu są wdychane przez ludzi i mogą przemieścić się do najdalszych zakątków płuc. Badania składu mineralnego pyłów atmosferycznych w tkankach płuc 12 osób, które żyły w aglomeracji górnośląskiej, lecz nie były zawodowo narażone na duże ilości pyłów ani nie cierpiały z powodu chorób układu oddechowego, ujawniły niewielką ilość galeny i innych trudno rozpuszczalnych metali, jak cynk czy kadm (Jabłońska, 2013). Średnia zawartość siarczków metali, w tym galeny, w tkankach dolnego prawego płuca wynosiła 2,65%. Maksymalna zawartość ołowiu w badanej populacji tkanek wyniosła 45 ppm, jednak w 80% próbek nie przekroczyła 15 ppm. W odróżnieniu od cynku czy kadmu nie zaobserwowano korelacji między wiekiem osób a stężeniem wagowym ołowiu (Jabłońska, 2013).

Mimo znaczącego spadku antropogenicznej emisji ołowiu nadal w niektórych rejonach, na przykład w sąsiedztwie hut metali kolorowych, jest go w powietrzu na tyle dużo, że celowe są działania zmierzające do wyzerowania jego emisji. Pozostaje bowiem otwartą kwestią oddziaływania na ludzi nawet niewielkich dawek ołowiu wdychanego z powietrzem, skoro każda jego ilość jest toksyczna, a metal ten ma tendencję do akumulacji w organizmach żywych.

Ołów w glebie

Na terenach wydobywania i hutnictwa rud ołowiu źródłem ołowiu są historyczne odpady pogórnictwa, poprzemysłowe lub pohutnicze, w których metal ten występuje w pierwotnych lub wtórnych fazach mineralnych (fot. 6).

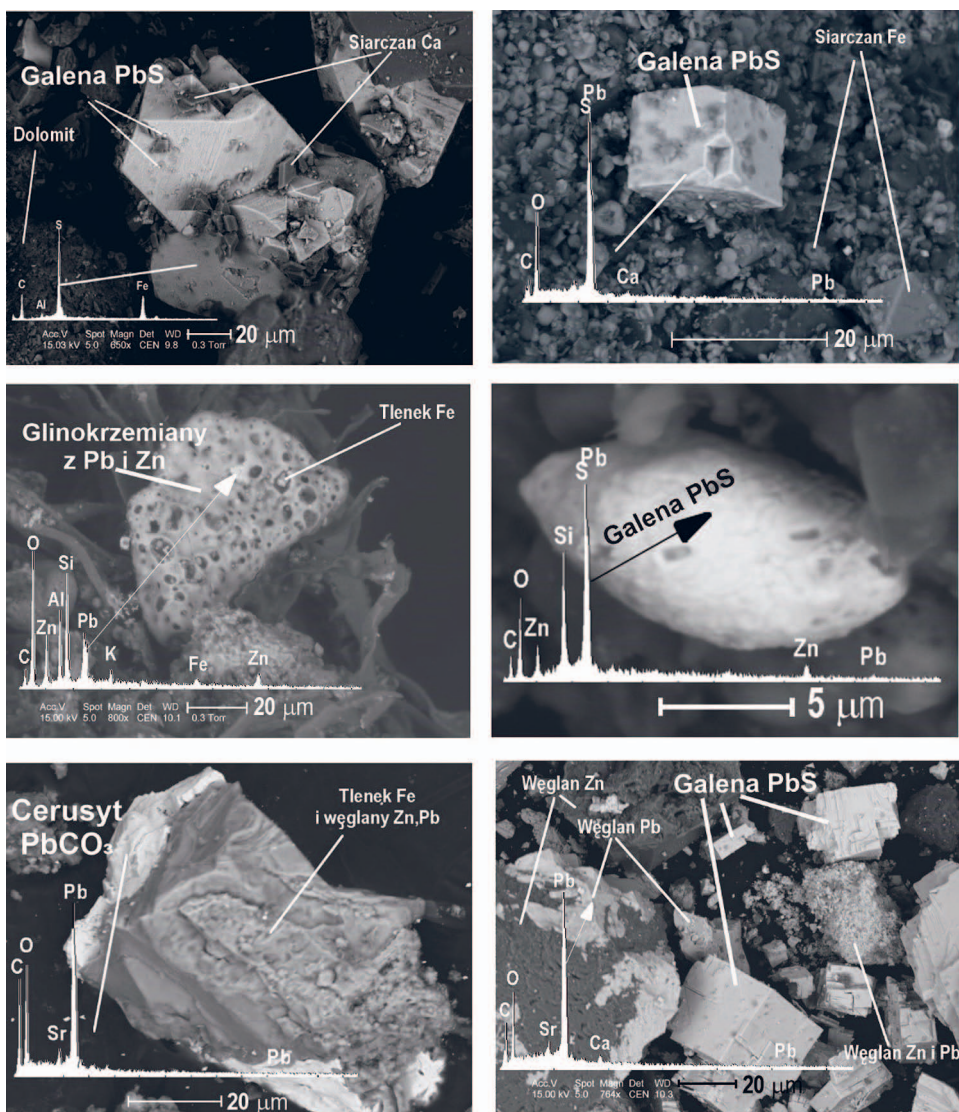
Drobne frakcje mineralne, często zawierające w swoim składzie ołów, cynk i żelazo, są redeponowane przez wiatr ze składowisk do gleb na odległość do kilku kilometrów (Cabała, 2009). Źródłem emisji syntetycznych faz metalonowych są także kominy hut cynku i ołowiu. Do gleb deponowane są również metalonowe fazy pochodzące z emisji wysokiej, której źródłem są emitory przemysłowe z obszaru GOP (Jabłońska i in., 2003).

W wyniku nałożenia się wieloletniej emisji w glebach sąsiadujących z hutami oraz składowiskami poziom koncentracji ołowiu jest bardzo wysoki (337 do 496 mg kg⁻¹) i często wielokrotnie przewyższa średnie wartości określone dla gleb w Polsce (tab. 2). Podobna zależność jest obserwowana w odniesieniu do cynku oraz silnie toksycznego kadmu (11–12 mg kg⁻¹) (tab. 2).

Tabela 2. Średnie koncentracje Pb, Zn i Cd w różnych środowiskach

Środowisko koncentracji	Pb [mg kg ⁻¹]	Zn [mg kg ⁻¹]	Cd [mg kg ⁻¹]	Źródło
Skorupa ziemna	14	75	0,11	Bowen, 1979
Litosfera (skały krzemianowe)	0,150	55	0,040	Mc Donough, Sun, 1995
Gleby (Polska)	8,5–85	30–360	0,01–0,96	Kabata-Pendias, Pendias, 1999
Rudy Zn-Pb (rejon olkuski)	28 200	65 000	368	Cabała, 1996
Odpady poflotacyjne (rejon olkuski)	6 400	10 100	86	Cabała, 2009
Gleby (rejon huty Zn w Bukownie)	337	1 473	12	Verner i in., 1996
Gleby, poziom 0–0,2 m (rejon Bolesławia)	392	1 757	11,7	Lis, Pasieczna, 1999; Lis i in., 2003
Gleby, poziom 0–0,05 m (rejon olkuski)	496	1 131	11	Cabała, 2009

W glebach występują także syntetyczne fazy ołowio-, cynko-, kadmonośne, które powstały w wyniku wysokotemperaturowych przemian zachodzących w procesach hutnictwa rud Zn-Pb (fot. 6). Minerale syntetyczne (hydrotalkity, mullit, szkliwo krzemionkowe, metaliczny Pb, spinele Zn) po zdeponowaniu w glebie w warunkach dużej kwasowości mogą ulegać skomplikowanym przemianom geochemicznym, ich stabilizacji sprzyjają warunki alkaliczne. Korzystne ze względów środowiskowych jest to, że gleby w obszarze śląsko-krakowskim często mają odczyn obojętny lub alkaliczny, ponieważ formowały się na skałach węglanowych triasu.

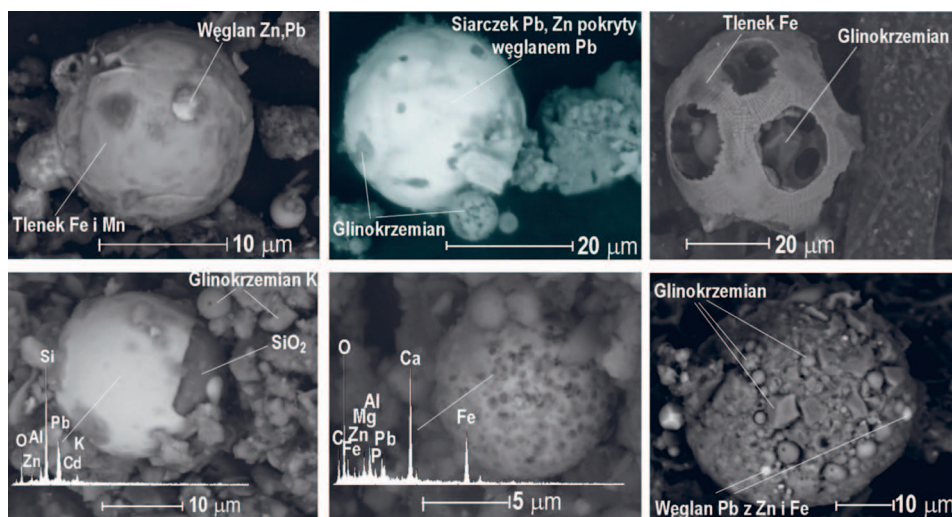


Fot. 6. Minerály ołowionośne w glebach z terenów zanieczyszczonych odpadami i emisją hutniczą (rejon olkuski; Cabała, 2009).

Zidentyfikowanie (fot. 7) w glebie kulistych faz z cynkiem, ołowiem, kadmem, manganem i żelazem pozwala wnioskować, że źródłem ich pochodzenia są huty cynku i ołowiu, żelaza lub że są one produktem wysokotemperaturowego spalania węgla.

Fazy zawierające ołów cechują się dużą trwałością w środowisku, badania Jouffroy-Bapicot i współpracowników (2007) wskazują, że antropogeniczny ołów związany z pozyskiwaniem tego metalu w epoce brązu można zidentyfikować w osadach torfowych we Francji. W torfowiskach w rejonie Miasteczka Śląskiego także identyfikowano fazy ołowionośne związane z górnictwem i hutnictwem rud ołowiowych (Cabała i in., 2013).

Minerały wprowadzone do gleb w następstwie górniczej i hutniczej działalności mogą być źródłem biodostępnych metali przez długi czas, prawdopodobnie nawet ponad 200 lat (Degryse, Smolders, 2006). Transfer metali z odpadów do środowiska może być aktywny nawet przez kilkadziesiąt lat po zakończeniu działalności hutniczej lub górniczej (Maskall i in., 1996; Scheinert i in., 2009). Korzystne jest, że ołów w środowisku glebowym cechuje się stosunkowo niską aktywnością, ponieważ jony kompleksowe $PbOH^+$ i $Pb(OH)_4^{2-}$ oraz kationy Pb^{2+}



Fot. 7. Kuliste metalonośne fazy występujące w powierzchniowej warstwie gleby (Cabała, 2009).

są silnie wiązane przez tlenki Fe-Mn i materię organiczną. Ponadto, w obecności jonów węglanowych powstaje trwały węglan cerusyt, a w reakcji z jonami fosforanowymi krystalizuje piromorfit (Cabała, 2009).

W środowisku glebowym oddziaływanie na organizmy żywe biodostępnego ołowiu jest ograniczone, ponieważ przeważająca część tego metalu jest wiązana w trudno rozpuszczalnych związkach mineralnych.

Ołów w środowisku wodnym

Ołów w wodach powierzchniowych i podziemnych występuje powszechnie w formie jonów prostych i złożonych, koloidów oraz zaadsorbowany na cząstkach zawieszin. Najczęstsze jego stężenia mieszczą się w przedziale od 1 do 10 $\mu\text{g/l}$ (mikrograma w litrze). W wodach słodkich, w strefie przypowierzchniowej występuje najczęściej jako jon dwuwartościowy Pb^{2+} . Jest jednak słabym migrantem, ponieważ tworzy związki słabo rozpuszczalne, a ponadto ulega zaadsorbowaniu przez substancję organiczną, minerały ilaste oraz uwodnione tlenki żelaza i manganu (Hem, 1976). Głównym źródłem ołowiu w glebach i wodach są opady atmosferyczne (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Z bilansu ołowiu (Kabata-Pendias, Pendias, 1999) zaadsorbowanego w glebie w ilości około 40 g/ha/rok wynika, że w wodach podziemnych jego stężenie powinno wynosić około 40 $\mu\text{g/l}$. Ponieważ jest go zdecydowanie mniej, to oznacza, że jest silnie adsorbowany na drodze przesączania wody z powierzchni do warstwy wodonośnej, jak i w samej warstwie wodonośnej (Witczak i in., 2013).

Podwyższone zawartości ołowiu w wodach, w stosunku do wartości tła naturalnego, są związane z występowaniem złóż rud ołowiu oraz z zanieczyszczeniami pochodzącymi z terenów zurbanizowanych i przemysłowych (Wershaw, 1976). Naturalne zawartości ołowiu w wodach podziemnych w bezpośrednim sąsiedztwie złóż rud ołowiu mogą dochodzić do 1000 $\mu\text{g/l}$ (Adamczyk, 1979), przy czym aureola rozproszenia ołowiu jest niewielka i zwykle nie przekracza kilkuset metrów. Antropogenicznymi źródłami zanieczyszczeń wód ołowiem są: górnictwo rud cynkowo-ołowiowych, przemysł metalowy, produkcja barwników, akumulatorów, a także odpady komunalne i ścieki z terenów zurbanizowanych.

W Polsce dopuszczalne zawartości ołowiu w ściekach odprowadzanych do odbiorników wodnych są ograniczone do 100 $\mu\text{g/l}$ i 500 $\mu\text{g/l}$ w zależności od rodzaju ścieków (RMŚ, 2014). Ołów jest również obecny, choć sporadycznie, w wodach starych sieci wodociągowych w miastach i pochodzi z ługowania podłączeń wykonanych z ołowiu (Postawa, Witczak, red., 2011).

Wody powierzchniowe

Naturalne zawartości ołowiu w wodach powierzchniowych są bardzo małe. Na przykład w źródłowych odcinkach rzek Europy zasilanych wodami podziemnymi stężenie ołowiu zawiera się w przedziale od $<0,5$ do 10,6 $\mu\text{g/l}$, z medianą 0,096 $\mu\text{g/l}$ (Witczak i in., 2013). Przykładem rzeki, w której stwierdzano w przeszłości podwyższone zawartości ołowiu, jest Ren, gdzie maksymalne stężenie tego metalu wyniosło 85 $\mu\text{g/l}$, a średnie stężenie na całej długości tej rzeki 51 $\mu\text{g/l}$ (Wershaw, 1976).

Na poziom stężenia ołowiu w wodach powierzchniowych ma wpływ nie tylko masa ołowiu dostarczana z różnych źródeł do tych wód, ale także obecność i rola osadów zdeponowanych w ciekach powierzchniowych. Obecna w nich materia organiczna oraz składniki mineralne przyczyniają się do usuwania ołowiu z wody, odgrywając istotną rolę w procesie samooczyszczania się wody z metali ciężkich (Hellmann, 1970). Jednakże zdeponowane w korycie rzeki osady zawierające ołów, wobec niskiej jego zawartości w wodzie, mogą być źródłem ołowiu uwalnianego w celu zachowania równowagi chemicznej w wodzie (Wershaw, 1976).

Źródłem wiedzy o obecności ołowiu oraz o jego zawartości w wodach powierzchniowych i podziemnych na terenie Polski są badania składu chemicznego wód wykonywane regularnie w sieciach krajowego i regionalnego monitoringu, publikowane w formie raportów rocznych przez Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, jak również badania jakości wody przeznaczonej do spożycia dostarczanej dla odbiorców indywidualnych. Badania te są realizowane w oparciu o odpowiednie przepisy prawa – podstawą badań monitoringowych jest Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 11 października 2019 roku w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego oraz sposobu klasyfikacji stanu jedno-

litych części wód powierzchniowych, a także środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych. Badania jakości wody przeznaczonej do spożycia są wykonywane na podstawie Rozporządzenia Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi z dnia 7 grudnia 2017 roku.

Sieć monitoringu wód powierzchniowych obejmuje 3315 punktów, w których wykonywane są badania wód powierzchniowych w ciekach i zbiornikach zaporowych, oraz 711 punktów w jeziorach. Dodatkowo w 247 punktach zlokalizowanych na wybranych ciekach są pobierane osady dennie do badań fizykochemicznych. Wyniki tych badań są publikowane w formie raportów rocznych wydawanych przez Główny Inspektorat Ochrony Środowiska (GIOŚ, 2019).

Obowiązujące normy jakości dla ołowiu w wodzie cieków naturalnych i jezior, które nie powinny być przekroczone z uwagi na ochronę zdrowia ludzkiego i środowiska, są bardzo restrykcyjne i wynoszą: stężenie średnie roczne 1,2 $\mu\text{g/l}$, a maksymalne dopuszczalne stężenie w wodzie – 14 $\mu\text{g/l}$ (Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej..., 2019). Dopuszczalne stężenie ołowiu w wodzie przeznaczonej do spożycia wynosi 10 $\mu\text{g/l}$ (Rozporządzenie Ministra Zdrowia..., 2017). W badaniach wód powierzchniowych obecność ołowiu w stężeniu przekraczającym granicę oznaczalności 0,00005mg/l stwierdzono w nie więcej niż 5% punktów sieci monitoringu. W zdecydowanej większości badanych wód stężenia średnie zawierają się w przedziale od 0,05 do 5,0 $\mu\text{g/l}$. Tylko w kilku punktach stężenie przekraczało 10 $\mu\text{g/l}$, osiągając wartości maksymalne na poziomie od kilkunastu do kilkudziesięciu $\mu\text{g/l}$. Podwyższone stężenia ołowiu w wodach występują na południu Polski, w ciekach dorzecza Odry wpływających z Sudetów, na przykład w Nysie Łużyckiej, oraz – przede wszystkim – w dorzeczu Wisły. Na ogół są to cieki biorące swój początek lub przepływające przez region przemysłowy województwa śląskiego i w części zachodniej województwa małopolskiego. Najwyższe stwierdzane stężenia ołowiu występują w Czarnej Przemszy oraz Białej Przemszy i niektórych jej dopływach, jak Sztoła. Średnie roczne stężenie ołowiu w Sztole w 2019 roku wyniosło 222 $\mu\text{g/l}$, a stężenia maksymalne były bardzo wysokie – do 487 $\mu\text{g/l}$. W Białej Przemszy w Maczkach stężenia te wyniosły odpowiednio 10,8 i 17,9 $\mu\text{g/l}$. W zdecydowanej większości punktów podwyższone stężenia ołowiu w wodach płynących są związane z górnictwem rud cynkowo-ołowiowych w regionie Olkusza, Jaworzna, Chrzanowa, a także Tarnowskich Gór i Bytomia. Sporadycznie podwyższone stężenia ołowiu

stwierdzano w wodach cieków przepływających przez tereny zurbanizowane, takich jak Biała i Cisówka, płynących przez aglomerację Białegostoku.

Znaczące są zawartości ołowiu w osadach dennych niektórych rzek i cieków. Najwyższe zawartości w badaniach z 2019 roku stwierdzono w osadach rzek: Czarnej Przemszy – 123 mg kg⁻¹, Białej Przemszy – 115 mg kg⁻¹, Nysy Kłodzkiej – 59,7 mg kg⁻¹, i Oławy – 124 mg kg⁻¹ (GIOŚ, 2017).

Wody podziemne

W wodach podziemnych badanych w ramach monitoringów krajowego i regionalnego w województwach śląskim i małopolskim w latach 2018 i 2019 na łączną liczbę 151 punktów tylko w 10 stężenie ołowiu w wodzie wyniosło więcej niż 1,0 µg/l (0,0001 mg/l), lecz nie przekroczyło 5,0 µg/l. Tylko w wodzie z rejonu Zawiercia stężenie wyniosło 13,3 µg/l (CLB, 2019; PIG-PIB, 2020).

Z badań monitoringowych wód powierzchniowych i podziemnych wynika, że ołów w wodach na terenie kraju jest stwierdzany przede wszystkim w województwie śląskim i – w mniejszym stopniu – małopolskim, a w najmniejszym w województwie dolnośląskim. Poza tymi województwami metal ten w wodach występuje lokalnie i sporadycznie. Istotne jest to, że tylko w kilkunastu punktach stężenie ołowiu w wodach przekracza wartość dopuszczalną dla wód do picia, tj. 10 µg/l. Jest to ważne dlatego, że w Polsce około 75% wody dostarczanej do gospodarstw domowych pochodzi z wód podziemnych.

Przyczyna dużych stężeń ołowiu w wodach rzek i jezior w Polsce, poza terenami rudonośnymi i przemysłowymi województw śląskiego i małopolskiego oraz dolnośląskiego, nie jest wyjaśniona. W niektórych przypadkach niewątpliwie można ją łączyć z zanieczyszczeniami pochodzącymi ze ścieków i z odpadów z terenów zurbanizowanych. Jednakże ze względu na to, że stwierdzane stężenia ołowiu w tych wodach są na ogół niskie i nie mają wpływu na pogorszenie stanu ekologicznego wód, jak również nie stanowią zagrożenia dla zdrowia ludności, problem ten nie ma obecnie szczególnego znaczenia w aspekcie ochrony środowiska, a także w wymiarze społecznym i gospodarczym.

Podsumowanie

Ołów do środowiska dostawał się i dostaje głównie za sprawą działalności ludzi, źródła naturalne (erupcje wulkanów, wietrzenie skał) są tu całkowicie podrzędne. Najważniejszym pierwotnym źródłem ołowiu jest jego siarczek – galena, z której metodami hutniczymi można łatwo uzyskać metaliczny ołów. Już w starożytności ołów, jego stopy oraz związki chemiczne były szeroko wykorzystywane. W XX wieku nastąpił znaczący wzrost produkcji hutniczej związany z dużym popytem na stopy ołowiowe wykorzystywane do produkcji akumulatorów. Huty metali nieżelaznych stały się ośrodkami emisji syntetycznych związków ołowiu do środowiska. Związki te, dodawane do benzyn, farb i plastików, zwiększały stopień zanieczyszczenia środowiska tym metalem.

Eksploatacja bogatych złóż rud cynkowo-ołowiowych w rejonie śląsko-kra-kowskim spowodowała, że od XIX wieku w Katowicach, Chorzowie, Bytomiu, Miasteczku Śląskim, Zabrze, Rudzie Śląskiej, Sosnowcu powstały liczne huty cynku i ołowiu oraz zakłady metalurgiczne. Prawie cała krajowa produkcja pierwotnego ołowiu oraz przeróbka złomów ołowiowych była realizowana na obszarze Górnego Śląska i Zagłębia.

Z geochemicznego punktu widzenia jony ołowiu cechują się małą ruchliwością, a uwolnione w procesach wietrzenia galeny są wiązane w trudno rozpuszczalnych siarczanach, węglanach i fosforanach, nie stanowiąc większego zagrożenia dla środowiska. Znacznie większą aktywność w różnych środowiskach mają syntetyczne, w tym organiczne, związki ołowiu, które mogą być transferowane do gleb, wód i organizmów żywych.

Problem zanieczyszczenia środowiska ołowiem jest ciągle ważny, gdyż metal ten charakteryzuje się silnie toksycznym oddziaływaniem na organizmy żywe, a jego zwiększone dawki mają bardzo niekorzystny wpływ na życie i zdrowie ludzi oraz zwierząt. Szczególnie podatne na zatrucie ołowiem są dzieci, dla których dopuszczalne dawki są znacznie mniejsze niż dla dorosłego człowieka.

Mimo zakończenia wydobywania rud cynkowo-ołowiowych w Polsce oraz znaczącego spadku emisji ołowiu pozostaje on trwale obecny we wszystkich składnikach środowiska: w powietrzu, glebach, a również w niewielkich ilościach w wodach powierzchniowych. Z tego powodu wpływ związków ołowiu

na środowisko przyrodnicze oraz na zdrowie człowieka powinien być stale monitorowany. Tym bardziej że otwarta pozostaje kwestia oddziaływania na ludzi nawet niewielkich dawek tego metalu, skoro każda jego ilość jest toksyczna i ma on tendencję do kumulowania się w organizmach żywych.

Bibliografia

- Adamczyk A.F., 1979: *Cynk i ołów w wodach dołowych kopalń rejonu olkuskiego*. Praca doktorska, Biblioteka AGH, Kraków.
- ATSDR, 2007: *Toxicological Profile for Lead*. U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry. <https://www.atsdr.cdc.gov/> [data dostępu: 15.04.2021].
- Bell T., 2020: *History: Antimony Metal*. <https://www.thoughtco.com/history-antimony-metal-2340120> [data dostępu: 15.04.2021].
- Boni M., Large D., 2003: *Nonsulfide Zinc Mineralization in Europe: An Overview*. "Economic Geology", Vol. 98, no 4, s. 715–729.
- Bowen H.J.M., 1979: *Environmental Chemistry of the Elements*. Academic Press, London.
- Brännvall M.-L., Bindler R., Renberg I., Emteryd O., Bartnicki J., Billström K., 1999: *The Medieval Metal Industry Was the Cradle of Modern Large-Scale Atmospheric Lead Pollution in Northern Europe*. "Environmental Science & Technology", 33, s. 4391–4395.
- Cabała J., 2001: *Development of Oxidation in Zn-Pb Deposits in Olkusz Area*. In: *Mineral Deposits at the Beginning of the 21st Century*. Balkema Publ., Lisse, s. 121–124.
- Cabała J., Rozmus D., Kłys G., Misz-Kennan M., 2021: *Lead in the Bones of Cows from a Medieval Pb-Ag Metallurgical Settlement: Bone Mineralization by Metalliferous Minerals*. "Environmental Archaeology". <https://doi.org/10.1080/14614103.2020.1867289>.
- Cabała J., Smieja-Król B., Jablonska M., Chrost L., 2013: *Mineral Components in a Peat Deposit – Looking for Signs of Early Mining and Smelting Activities in Silesia – Cracow Region (Southern Poland)*. "Environmental Earth Sciences", Vol. 69, Issue 8, s. 2559–2568.
- Cabała J., 1996: *Koncentracje pierwiastków śladowych w rudach Zn-Pb i możliwość przechodzenia ich do odpadów*. „Prace Naukowe GIG”, 13, s. 17–32.

- Cabała J., 2000: *Jakość oraz wtórne zmiany chemizmu rud Zn-Pb w olkuskim rejonie złożowym*. „Gospodarka Surowcami Mineralnymi”, T. 6, z. 1, s. 117–141.
- Cabała J., 2009: *Metale ciężkie w środowisku glebowym olkuskiego rejonu eksploatacji rud Zn-Pb*. Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice.
- Cabała J., 2010: *Cynk w technosferze*. „Górnictwo i Geologia”, T. 5, z. 4, s. 63–76.
- Cabała J., Badera J., 2015: *Metale ciężkie w Polsce: geologia, historia wydobycia*. W: *Ekotoksykologia. Rośliny, gleby, metale*. Red. M. Wierzbicka. Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa, s. 137–162.
- Cabała J., Konstantynowicz E., 1999: *Charakterystyka śląsko-krakowskich złóż cynku i ołowiu oraz perspektywy eksploatacji tych rud*. W: *Perspektywy geologii złożowej i ekonomicznej w Polsce. Tom poświęcony jubileuszowi Profesora Erasta Konstantynowicza*. Red. A.T. Jankowski. Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, s. 76–98.
- Cabała J., Sutkowska K., 2006: *Wpływ dawnej eksploatacji i przeróbki rud Zn-Pb na skład mineralny gleb industrialnych, rejon Olkusza i Jaworzna*. „Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej. Studia i Materiały”, Vol. 117, nr 32, s. 13–22.
- Cabała J., Warchulski R., Rozmus D., Środek D., Szełęg E., 2020: *Pb-Rich Slags, Minerals, and Pollution Resulted from a Medieval Ag-Pb Smelting and Mining Operation in the Silesian-Cracovian Region (Southern Poland)*. “Minerals”, 10, 28. <https://doi.org/10.3390/min10010028>.
- Chrastný V., Vaněk A., Teper L., Cabała J., Procházka J., Pechar L., Drahotka P., Penížek V., Komárek M., Novák M., 2012: *Geochemical Position of Pb, Zn and Cd in Soils Near the Olkusz Mine/Smelter, South Poland: Effects of Land Use, Type of Contamination and Distance from Pollution Source*. “Environmental Monitoring and Assessment”, 184, s. 2517–2536.
- Clausen J.L., Bostick B., Korte N., 2011: *Migration of Lead in Surface Water, Pore Water, and Groundwater With a Focus on Firing Ranges*. “Critical Reviews in Environmental Science and Technology”, 41 (15), s. 1397–1448.
- CLB, 2019: *Wyniki badań jakości wód podziemnych przeprowadzonych w 2019 roku w sieci regionalnej oraz w sieciach badawczych na terenie województwa śląskiego*. CLB Oddział Katowice – Pracownia w Częstochowie. <http://www.wios.gov.pl/monitoring/informacje/stan2019/slaskie.xlsx> [data dostępu: 15.04.2021].
- Czaplicka K., Buzek Ł., 2010: *Lead Speciation in the Dusts Emitted from Non-Ferrous Metallurgy Process*. “Water, Air, & Soil Pollution”, 218, s. 157–163.

- De Vleeschouwer F., Le Roux G., Shotyk W., 2010: *Peat as an Archive of Atmospheric Pollution and Environmental Change: A Case Study of Lead in Europe*. "PAGES Magazine", Vol. 18 (1), s. 20–22.
- Degryse F., Smolders E., 2006: *Mobility of Cd and Zn in Polluted and Unpolluted Spodosols*. "European Journal of Soil Science", Vol. 57, Issue 2, s. 122–133.
- EPA, 2008: United States Environmental Protection Agency. <https://www.epa.gov/lead-air-pollution> [data dostępu: 15.04.2021].
- FAA, 2019: Fact Sheet – Leaded Aviation Fuel and the Environment. US Federal Aviation Administration. https://www.faa.gov/news/fact_sheets/news_story.cfm?newsId=14754 [data dostępu: 15.04.2021].
- Funasaka K., Tojo T., Kaneco S., Takaoka M., 2013: *Different Chemical Properties of Lead in Atmospheric Particles from Urban Roadside and Residential Areas*. "Atmospheric Pollution Research", Vol. 4, Issue 4, s. 362–369.
- Garrels R.M., 1960: *Mineral Equilibria – At Low Temperature and Pressure*. Harper and Bros., New York.
- GIOŚ, 2017: *Wyniki badań i ocena kompleksowa stanu osadów dennych rzek i jezior w latach 2016–2017*. https://www.gios.gov.pl/images/dokumenty/pms/monitoring_wod/Wyniki_badan_20180111.pdf [data dostępu: 15.04.2021].
- GIOŚ, 2019: *Ocena stanu jednolitych części wód rzek i zbiorników zaporowych w latach 2014–2019 na podstawie monitoringu*. https://www.gios.gov.pl/images/dokumenty/pms/monitoring_wod/Klasyfikacja_i_ocena_stanu_RW_2014-2019_monitoring.xlsx [data dostępu: 15.04.2021].
- Grzechnik Z., 1978: *Historia dotychczasowych poszukiwań i eksploatacji*. W: *Poszukiwanie rud cynku i ołowiu na obszarze śląsko-krakowskim*. Red. J. Pawłowska. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, s. 1–41.
- Harańczyk C., 1965: *Geochemia kruszców śląsko-krakowskich złóż rud cynku i ołowiu*. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- Heijlen W., Muchez P.H., Banks D.A., Schneider J., Kucha H., Keppens E., 2003: *Carbonate-hosted Zn-Pb Deposits in Upper Silesia, Poland: Origin and Evolution of Mineralizing Fluids and Constraints on Genetic Models*. "Economic Geology", Vol. 98, no 5, s. 911–932.
- Hellmann H., 1970: *Die Absorption von Schwermetallen an den Schwebstoffen des Rheinseine Untersuchung zur Entgiftung des Rheinwassers (ein Nachtrag)*. [Absorption of Heavy Metals by Suspended Solids in the Rhine River]. "Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen", 14 (2), s. 42–47.

- Hem J.D., 1976: *Inorganic Chemistry of Lead in Water*. In: *Lead in the Environment*. Ed. T.G. Lovering. Geological Survey Professional Paper 957. United States Government Printing Office, Washington, s. 5–11.
- Hernberg S., 2000: *Lead Poisoning in a Historical Perspective*. “American Journal of Industrial Medicine”, Vol. 38, Issue 3, s. 244–254.
- Hong S., Candelone J., Patterson C., Boutron C., 1994: *Greenland Ice Evidence of Hemispheric Lead Pollution Two Millennia Ago by Greek and Roman Civilizations*. “Science”, Vol. 265, s. 1841–1843.
- Hopwood J.D., Derrick G.R., Brown D.R., Newman C.D., Haley J., Kershaw R., Collinge M., 2016: *The Identification and Synthesis of Lead Apatite Minerals Formed in Lead Water Pipes*. “Journal of Chemistry”, Article ID 9074062, 11 stron. <http://dx.doi.org/10.1155/2016/9074062>.
- ILA, 2015: International Lead Association. <https://ila-lead.org/resources/lead-production-statistics/> [data dostępu: 15.04.2021].
- International Lead and Zinc Study Group, 2020. <https://www.ilzsg.org/static/home.aspx> [data dostępu: 15.04.2021].
- Jablonska M., Janeczek J., Rietmeijer J.M., 2003: *Seasonal Changes in the Mineral Compositions of Tropospheric Dust in the Industrial Region of Upper Silesia, Poland*. “Mineralogical Magazine”, Vol. 67, Issue 6, s. 1231–1241.
- Jabłońska M., 2003: *Skład fazowy pyłów atmosferycznych w wybranych miejscowościach Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego*. Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice.
- Jabłońska M., 2013: *Wskaźnikowe składniki mineralne w tkance płucnej osób narażonych na pyłowe zanieczyszczenie powietrza w konurbacji katowickiej*. Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice.
- Jabłońska M., Janeczek J., 2019: *Identification of Industrial Point Sources of Airborne Dust Particles in an Urban Environment by a Combined Mineralogical and Meteorological Analyses: A Case Study from the Upper Silesian Conurbation, Poland*. “Atmospheric Pollution Research”, Vol. 10, Issue 3, s. 980–988.
- Jamrozy T., Rączka E., 1999: *Johann Christian Ruberg: twórca technologii produkcji cynku na ziemiach polskich*. SITH, Katowice.
- Järup L., 2003: *Hazards of Heavy Metal Contamination*. “British Medical Bulletin”, Vol. 68, Issue 1, s. 167–182.
- Jouffroy-Bapicot I., Pulido M., Galop D., Monna F., Ploquin A., Baron S., Petit C., Lavoie M., Beaulieu J.-L. de, Richard H., 2007: *Environmental Impact of Early Palaeometallurgy: Pollen and Geochemical Analysis*. “Vegetation History and Archaeobotany”, 16, s. 251–258.

- Kabata-Pendias A., Pendias H., 1999: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. PWN, Warszawa.
- Kowalska M., Mikulski S.Z., Sidorczuk M., 2018: *Cynk, ołów; Zinc, Lead*. Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa. <https://www.pgi.gov.pl/dokumenty-pig-pib-all/foldery-instytutowe/foldery-surowcowe-2018/6216-folder-cynk-i-olow/file.html> [data dostępu: 15.04.2021].
- Leach D.L., Taylor R.D., Fey D.L., Diehl S.F., Saltus R.W., 2010: *A Deposit Model for Mississippi Valley-Type Lead-Zinc Ores. Chapter A of Mineral Deposit Models for Resource Assessment*. U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010–5070–A.
- Lee P.-K., Yu S., Chang H.J., Cho H.Y., Kang M.-J., Chae B.-G., 2016: *Lead Chromate Detected as a Source of Atmospheric Pb and Cr(VI) Pollution*. “Scientific Reports”, 6, Article ID 36088. <https://doi.org/10.1038/srep36088>.
- Lessler M., 1988: *Lead and Lead Poisoning from Antiquity to Modern Times*. “The Ohio Journal of Science”, Vol. 88, no 3, s. 78–84.
- Leś-Rudnicka M., 2002: *Dzieje górnictwa węgla kamiennego w Jaworznie 1767–2002*. Zakład Górniczo-Energetyczny Sobieski Jaworzno III, Jaworzno.
- Levi P., 2011: *Układ okresowy*. Wydawnictwo Literackie, Kraków.
- Lis J., Pasieczna A., 1999: *Szczegółowa mapa geochemiczna Górnego Śląska 1:25000. Promocyjny arkusz Sławków*. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa.
- Lis J., Pasieczna A., Karbowska B., Zembrzuski W., Lukaszewski Z., 2003: *Thallium in Soil and Stream Sediments of a Zn-Pb Mining and Smelting Area*. “Environmental Science & Technology”, 37, s. 4569–4572.
- Maskall J., Whitehead K., Gee C., Thornton I., 1996: *Long-Term Migration of Metals at Historical Smelting Sites*. “Applied Geochemistry”, Vol. 11, s. 43–51.
- McConnell J.R., Wilson A.I., Stohl A., Arienzo M.M., Chellman N.J., Eckhardt S., Thompson E.M., Pollard A.M., Steffensen J.P., 2018: *Lead Pollution Recorded in Greenland Ice Indicates European Emissions Tracked Plagues, Wars, and Imperial Expansion During Antiquity*. “Proceedings of the National Academy of Sciences”, 115 (22), s. 5726–5731.
- McDonough W.F., Sun S., 1995: *The Composition of the Earth*. “Chemical Geology”, 120, s. 223–253.
- Merrington G., Alloway B.J., 1994: *The Transfer and Fate of Cd, Cu, Pb and Zn from Two Historic Metalliferous Mine Sites in the UK*. “Applied Geochemistry”, Vol. 9, Issue 6, s. 677–687.

- Michaels D., Zoloth S.R., Stern F.B., 1991: *Does Low-Level Lead Exposure Increase Risk of Death? A Mortality Study of Newspaper Printers*. "International Journal of Epidemiology", Vol. 20, Issue 4, s. 978–983.
- Migaszewski Z.M., Gafuszka A., 2016: *Geochemia środowiskowa*. PWN, Warszawa.
- Mindat, 2021. <https://www.mindat.org/element/Lead> [data dostępu: 15.04.2021].
- Nriagu J.O., 1983: *Lead and Lead Poisoning in Antiquity*. Wiley, New York.
- Nriagu J.O., 1996: *A History of Global Metal Pollution*. "Science", Vol. 272, s. 223–224.
- Pacyna J.M., Pacyna E.G., 2000: *Atmospheric Emissions of Anthropogenic Lead in Europe: Improvements, Updates, Historical Data and Projections*. GKSS Report no. 2000y 31, Geesthacht.
- Pacyna J.M., Pacyna E.G., 2001: *An Assessment of Global and Regional Emissions of Trace Metals to the Atmosphere from Anthropogenic Sources Worldwide*. "Environmental Reviews", 9, s. 269–298.
- Patterson C.C., Settle D.M., 1987: *Magnitude of Lead Flux to the Atmosphere from Volcanoes*. "Geochimica et Cosmochimica Acta", Vol. 51, Issue 3, s. 675–681.
- PIG-PIB, 2020: *Klasyfikacja i wyniki wskaźników nieorganicznych w punktach pomiarowych przeprowadzonych w 2019 roku w sieci krajowej monitoringu wód podziemnych*. W: *Rocznik Hydrogeologiczny Państwowej Służby Hydrogeologicznej. Rok hydrologiczny 2019*. Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa 2020. <https://www.pgi.gov.pl/psh/materialy-informacyjne-psh/rocznik-hydrogeologiczny-psh/8198-rocznik-hydrogeologiczny-panstwowej-sluzby-hydrogeologicznej-2020/file.html> [data dostępu: 15.04.2021].
- Plachy J. i in., eds., 2000: *Zinc*. In: *Minerals Yearbook 2000*. U.S. Geological Survey, Washington, s. 861–868.
- Plinius Secundus Caius (23–79), 1845: *K. Pliniusza Starszego Historii naturalnej ksiąg XXXVII. C. Plinii Secundi Historiae naturalis libri XXXVII*. T. 10, ks. 34–37. W księgarni i drukarni J. Łukaszewicza, Poznań.
- Postawa A., Witczak S., red., 2011: *Metale i substancje towarzyszące w wodach przeznaczonych do spożycia w Polsce*. Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Kraków.
- Rapp G., 2002: *Archaeomineralogy*. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg.
- Renberg I., Brannvall M.L., Bindler R., Emteryd O., 2002: *Stable Lead Isotopes and Lake Sediments – a Useful Combination for the Study of Atmospheric Lead Pollution History*. "Science of The Total Environment", Vol. 292, s. 45–54.
- RMŚ, 2014: 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. „Dziennik Ustaw”, nr 2014, poz. 1800.
- Roczna ocena jakości powietrza w województwie śląskim. Raport wojewódzki za rok 2018, 2018. Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Departament Monitoringu Środowiska, Regionalny Wydział Monitoringu Środowiska w Katowicach. <http://powietrze.gios.gov.pl/pjp/documents/download/104321> [data dostępu: 15.04.2021].
- Rostański A., Cabała J., Słota M., 2015: *Tereny metalonośne jako źródło zagrożenia dla środowiska przyrodniczego*. W: *Ekotoksykologia. Rośliny, gleby, metale*. Red. M. Wierzbička. Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa, s. 522–544.
- Rozmus D., 2014: *Wczesnośredniowieczne zagłębie hutnictwa srebra i ołowiu na obszarach obecnego pogranicza Śląska i Małopolski (2 połowa XI–XII/XIII wiek)*. Muzeum Miejskie „Szttygarka” – Księgarnia Akademicka, Dąbrowa Górnicza–Kraków.
- Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 11 października 2019 r. w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego oraz sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych, a także środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych, 2019. „Dziennik Ustaw”, poz. 2147.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi z dnia 7 grudnia 2017 r., 2017. „Dziennik Ustaw”, poz. 2294, cz. B: *Parametry chemiczne*.
- Sanchez J., Marino N., Vaquero M.C., Ansorena J., Legórburu I., 1998: *Metal Pollution by Old Lead-Zinc Mines in Urumea River Valley (Basque Country, Spain)*. *Soil, Biota and Sediment*. “Water, Air, and Soil Pollution”, 107, s. 303–319.
- Scheinert M., Kupsch H., Bletz B., 2009: *Geochemical Investigations of Slags from the Historical Smelting in Freiberg, Erzgebirge (Germany)*. “Chemie der Erde”, Vol. 69, s. 81–90.
- Schwikowski M., Barbante C., Doering T., Gaeggeler H., Boutron C., Schotterer U., Tobler U., Van de Velde K., Ferrari C., Cozzi G., Rosman K., Cescon P., 2004: *Post-17th-Century Changes of European Lead Emissions Recorded in High-Altitude Alpine Snow and Ice*. “Environmental Science and Technology”, 38 (4), s. 957–964.
- Settle D.M., Patterson C.C., 1980: *Lead in Albacore: Guide to Lead Pollution in Americans*. “Science”, Vol. 207, Issue 4436, s. 1167–1176. <https://doi.org/10.1126/science.6986654>.
- Sperka J., 2011: *Dzieje gospodarcze Górnego Śląska w średniowieczu*. W: *Historia Górnego Śląska. Polityka, gospodarka i kultura europejskiego regionu*. Red. J. Bahlcke, D. Gawrecki, R. Kaczmarek. Dom Współpracy Polsko-Niemieckiej, Gliwice, s. 295–308.

- Statista, 2021a: *Global Lead Consumption 2013–2020*. <https://www.statista.com/statistics/892288/global-lead-consumption/> [data dostępu: 15.04.2021].
- Statista, 2021b: *Lead Reserves Worldwide as of 2020*. <https://www.statista.com/statistics/273652/global-lead-reserves-by-selected-countries/> [data dostępu: 15.04.2021].
- Storch H., Costa-Cabral M., Hagner C., Feser F., Pacyna J., Pacyna E., Kolb S., 2003: *Four Decades of Gasoline Lead Emissions and Control Policies in Europe: a Retrospective Assessment*. “The Science of the Total Environment”, Vol. 311, s. 151–176.
- Stos-Gale Z.A., Gale N.H., 1982: *The Sources of Mycenaean Silver and Lead*. “Journal of Field Archaeology”, 9 (4), s. 467–485. <https://doi.org/10.1179/009346982791504490>.
- Teper E., Jabłońska M., Janeczek J., Rachwał M., Rogula-Kozłowska W., 2020: *Lead Speciation in Ambient Urban Air*. Goldschmidt2020 Abstract 2581.
- Tite M.S., Freestone I., Mason R., Molera J., Vendrell-Saz M., Wood N., 1998: *Lead Glazes in Antiquity – Methods of Production and Reasons for Use*. “Archaeometry”, 40 (2), s. 241–260.
- Van der Krogt P., 2010: *Elementology & Elements Multidictionary*. <https://elements.vanderkrogt.net/element.php?sym=pb> [data dostępu: 15.04.2021].
- Verner J.F., Ramsey M.H., Helios-Rybicka E., Jędrzejczyk B., 1996: *Heavy Metal Contamination of Soils around a Pb-Zn Smelter in Bukowno, Poland*. “Applied Geochemistry”, Vol. 11, s. 11–16.
- Viets J.G., Leach D.L., Lichte F.E., Hopkins R.T., Gent C.A., Powell J.W., 1996: *Paragenetic and Minor- and Trace-element Studies of Mississippi Valley-type Ore Deposits of the Silesian-Cracow District, Poland*. „Prace Państwowego Instytutu Geologicznego”, Vol. 154, s. 51–71.
- Vitruvius Polio M. (20 BC?), 1914: *The Ten Books on Architecture*. Vitruvius. Transl. by M.H. Morgan. Harvard University Press, Cambridge.
- Wani A.L., Ara A., Usmani J.A., 2015: *Lead Toxicity: a Review*. “Interdisciplinary Toxicology”, 8 (2), s. 55–64. <https://doi.org/10.1515/intox-2015-0009>.
- Wershaw L.R., 1976: *Organic Chemistry of Lead in Natural Water Systems*. In: *Lead in the Environment*. Ed. T.G. Lovering. Geological Survey Professional Paper 957. United States Government Printing Office, Washington, s. 13–16.
- Witczak S., Kania J., Kmiecik E., 2013: *Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania*. Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Warszawa.
- Żabiński W., 1960: *Charakterystyka mineralogiczna strefy utlenienia śląsko-krakowskich złóż kruszców cynku i ołowiu*. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.

Żabiński W., 1964: *Z badań geochemicznych strefy utlenienia śląsko-krakowskich złóż kruszców cynku i ołowiu*. W: *Z badań mineralizacji utworów triasu w Polsce*. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, s. 49–84.

JERZY CABAŁA – dr hab., prof. UŚ, geolog, pracuje w Instytucie Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Zainteresowania badawcze: geochemia środowiskowa, zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi, transfer metali do środowisk biotycznych, złoża rud cynku i ołowiu, geologia ekonomiczna oraz historia górnictwa i hutnictwa rud metali. Autor i współautor ponad 70 prac naukowych i monografii opublikowanych m.in. w: “Water, Air, & Soil Pollution”, “Journal of Hazardous Materials”, “Chemical Geology”, “Journal of Geochemical Exploration”, “Environmental Archaeology”, “Minerals”, “Environmental Science and Pollution Research”, “Environmental Earth Sciences”, “Environmental Monitoring and Assessment”, “Environment Protection Engineering”, “Polish Journal Environmental Studies” i innych.

JANUSZ JANECZEK – prof. dr hab., mineralog i geolog, pracuje w Instytucie Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Zajmuje się krystalochemią minerałów, mineralogią środowiska ze szczególnym uwzględnieniem pyłów atmosferycznych oraz geologicznymi aspektami składowania odpadów promieniotwórczych. Autor 113 publikacji naukowych. Przewodniczący Komitetu Nauk Mineralogicznych PAN, przewodniczący Rady Bezpieczeństwa Jądrowego i Ochrony Radiologicznej przy Prezisie Państwowej Agencji Atomistyki.

ANDRZEJ KOWALCZYK – hydrogeolog, nauczyciel akademicki, profesor nauk o Ziemi, w latach 2008–2016 prorektor ds. nauki i współpracy z gospodarką Uniwersytetu Śląskiego, w kadencji 2016–2020 rektor tej uczelni. W kadencji 2016–2020 był przewodniczącym Konferencji Rektorów Uniwersytetów Śląskich. Od 1975 roku zawodowo związany z Uniwersytetem Śląskim. W latach 1986–1991 pracował jako wykładowca w Algierii. Specjalizuje się w zakresie hydrogeologii obszarów zurbanizowanych i uprzemysłowionych, gospodarki wodnej i geologii środowiskowej. Brał udział w międzynarodowych projektach badawczych, m.in. w ramach programów ramowych Unii Europejskiej, a także w kilkunastu projektach badawczych Komitetu Badań Naukowych oraz Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Jest autorem i współautorem ponad 110 artykułów w czasopismach naukowych krajowych oraz o zasięgu międzynarodowym, jest także redaktorem i współredaktorem 6 pozycji książkowych. Członek m.in.: Polskiego Komitetu Narodowego Międzynarodowej Asocjacji Hydrogeologów,

International Mine Water Association, International Association of Hydrogeologists oraz Stowarzyszenia Hydrogeologów Polskich. Powoływany w skład organów doradczych i naukowych. Jest wiceprzewodniczącym Komisji Dokumentacji Hydrogeologicznych przy Ministrze Klimatu i Środowiska.




JERZY CABAŁA

 <https://orcid.org/0000-0002-2247-4827>


Institute of Earth Sciences, University of Silesia in Katowice

JANUSZ JANECZEK

 <https://orcid.org/0000-0001-7555-0304>

Institute of Earth Sciences, University of Silesia in Katowice

ANDRZEJ KOWALCZYK

 <https://orcid.org/0000-0002-3837-5698>

Institute of Earth Sciences, University of Silesia in Katowice

Lead in the environment

Ołów w środowisku

ABSTRAKT: W publikacji zostały opisane zagadnienia związane z naturalnym występowaniem ołowiu w środowisku oraz jego wtórnymi, antropogenicznymi koncentracjami w glebach, wodach i pyłach atmosferycznych. Przedstawiono zmieniające się kierunki wykorzystania ołowiu w okresie ostatnich kilku tysięcy lat. Zwrócono uwagę, że stosunkowo niskie temperatury hutniczej produkcji oraz korzystne właściwości sprzyjały masowemu wykorzystaniu ołowiu, jednego z siedmiu najwcześniej poznanych metali. Wskazano, że jedną z przyczyn szybko rosnącego wydobycia ołowiu było pozyskiwanie srebra ze złóż galeny. Omówiono geochemię i mineralogię ołowiu w kontekście koncentracji oraz form występowania tego pierwiastka w różnych środowiskach litosfery. Silna skłonność ołowiu do wiązania się z siarką powoduje, że najczęściej występuje w siarczku Pb, galenie. W etapie utlenienia powstaje węglan Pb, cerusyt, znacznie rzadziej, w obecności jonów innych pierwiastków, np.: P, As, Mo, V, Cr tworzy fosforany, arseniany, molibdeniany, wanadyniany i chromiany ołowiu. Scharakteryzowano geologię oraz zespół minerałów występujących w śląsko-krakowskich złożach rud Zn-Pb. Stosunkowa niska aktywność geochemiczna jonów ołowiu Pb²⁺ powoduje, że w warunkach naturalnych transfer

ołowiu do organizmów żywych jest ograniczony, jednak znacząco rośnie dla syntetycznych minerałów lub związków ołowiu.

Opisano metody przeróbki rud Zn-Pb oraz hutniczej produkcji ołowiu, która od XIX wieku była związana z szybko rosnącą produkcją cynku, dlatego jednym ze znaczących źródeł emisji ołowiu są huty cynku. Wskazano na znaczącą rolę regionu śląsko-krakowskiego dla globalnej produkcji ołowiu, cynku i kadmu w okresie XIX i na początku XX wieku. Przedstawiono wielkość produkcji ołowiu na świecie i w Polsce. W kontekście różnych zastosowań ołowiu (akumulatory, stopy, farby, dodatek czteroeptylku Pb do benzyn itp.) wskazano na najważniejsze źródła emisji ołowiu i jego związków do gleb, wód i atmosfery. Zestawiono źródła i wielkość emisji Pb w Europie w latach 1955–2010.

Bardziej szczegółowe informacje dotyczące emisji ołowiu do środowiska odnoszą się do regionu śląsko-krakowskiego, gdzie od ponad 200 lat liczne huty produkowały ołów, cynk oraz stopy metali nieżelaznych, co wiązało się z lokalnym i regionalnym zanieczyszczeniem środowiska metalami ciężkimi. Szczególnie silne, toksyczne oddziaływania na organizmy żywe wywiera ołów, szczególnie jego syntetyczne formy emitowane przez huty oraz zakłady wykorzystujące ten metal. Okresy największej prosperity śląskiego hutnictwa ołowiu, cynku i kadmu wiązały się ze wzrostem zatrudnienia, z rozwojem gospodarczym i ogromnymi zyskami dla właścicieli. Z drugiej strony przyczyniły się do katastrofalnego zanieczyszczenia środowiska oraz trudnej do oszacowania skali zachorowań dzieci i dorosłych w wyniku zatrucia ołowiem.

SŁOWA KLUCZE: geochemia ołowiu, minerały ołowiu, zastosowania ołowiu, koncentracje Pb w glebach, wodach i pyłach atmosferycznych, historyczne zanieczyszczenie ołowiem, hutnictwo Pb w rejonie śląsko-krakowskim

Introduction – History of Lead Use

Lead has been known to humankind since time immemorial. Unlike gold, silver or copper, naturally occurring elemental (or native as mineralogists put it) lead metal is extremely rare. This is due to its affinity to bind with sulphur and form galena, lead(II) sulphide, which is the most common mineral of lead. Availability of shallow galena deposits, a simple way to smelt lead from galena, lead low melting point (327°C), and its physical and chemical properties allowing the application to various types of products made its production significant already in antiquity (Settle & Patterson, 1980). Furthermore, silver was also smelted from galena, which made this mineral even more desirable

(Fig. 1). Traces of prehistoric lead mining are present in Europe, the Middle East, India and China.

Lead beads from the archaeological site in Catal Hüyük near Konya in Turkish Anatolia dated 6500 BC are the oldest material evidence of the use of this metal (Rapp, 2002). Not much younger are lead artefacts from Iraq, and the oldest finds of lead products from Iran and Egypt are dated 4000 BC (Rapp, 2002). In ancient China, lead was used to produce lead bronze, the products of which are known from the Erlitou culture period (1900–1600 BC). Yin Dynasty drinking vessels (1600–1046 BC) were also made from lead.

The first written references to lead are known from an Egyptian compendium of medical knowledge dated around 1550 BC. There was a hymn to Gibil, the god of fire, written on the Babylonian tablets found in the library of the Assyrian king Ashurbanipal (668–626 BC): “You melt Copper and Lead, you clean Gold and Silver”. In the biblical book of Exodus (15:10), there is an allusion to the heavyweight of lead: “They sank as lead in the mighty waters” (van der Krogt, 2010).

Lead anchors and seals were in everyday use in ancient Greece, and Greek women embellished their faces with “white lead” made from lead carbonate (Rapp, 2002). The most significant influence on the production of lead and silver came with the knowledge of cupellation, a method used to separate silver from lead ore in the pyrometallurgical process. In the Hellenic Bronze Age, an important and practically the only source of silver was the lead deposit “Laurion” near Athens. Lead and silver extracted from its ore contributed significantly to the development of Mycenaean Culture (Stos-Gale & Gale, 1982).

Romans were particularly fond of lead, and they were the ones who named it ‘plumbum’, from which the symbol of Pb of this chemical element comes. Lead was a valuable metal for the Roman economy, as evidenced by the notes of Pliny the Elder (AD 23–79): “While avarice, too, was on the search for silver, it congratulated itself upon the discovery of minium [red lead]” (Plinius Secundus Caius 79). At the beginning of our era, at the height of the Roman Empire, the production of lead reached 80,000 tonnes (Fig. 1), which is equal to the production of this metal during the 19th-century industrial revolution (Hong et al., 1994). Romans used lead to produce water mains, coins, coffins, urns, tablets with inscriptions, weights, seals. It was also used in the production

of glass and tiles (Tite et al., 1998). Lead and tin alloys in different proportions of these metals, often with copper and antimony, were used to produce various everyday items. Lead oxides were commonly used as red pigments. Being unaware of the toxicity of this metal, people sweetened their meals with lead acetate, the so-called sugar of lead, added to wine as a preservative (Järup, 2003). Some scholars attribute the causes of the fall of the Roman civilisation to heavy metal poisoning, especially lead poisoning (Hernberg, 2000; Lessler, 1988; Nriagu, 1983). Such a wide use of lead forced Romans to look for its deposits. From the 5th century BC, they carried out intensive exploration and exploitation of deposits and developed lead and silver metallurgy on the Iberian Peninsula. Since then, there has been environmental lead contamination on a global scale.

Unlike gold, which could be used without metallurgical processing, lead had to be smelted from its ore. Historical processes of large-scale smelting of lead ores caused the emissions of lead fumes transported with air currents thousands of kilometres away to the polar regions. Thin layers of ice from northern Greenland contain various amounts of lead, which is very well correlated with industrial activities during antiquity in the Mediterranean (Hong et al., 1994; McConnell et al., 2018).

An increase in the lead concentration was observed in ice layers from 800 BC, i.e. the time of the Phoenician expansion. The maximum amount of lead in the snowfall of 0.6 micrograms per square meter per year observed in the ice in Greenland corresponds with the economic boom of the Roman Empire under the Pax Romana, i.e. from the decline of the Roman Empire in the 1st century BC to around 150 AD. Lead emissions at that time are estimated at approximately 1,500 tonnes per year (McConnell et al., 2018).

The large-scale production of lead since the Roman times (Fig. 1) impacted soil and water contamination in England (Merrington & Alloway 1994), Sweden (Renberg et al., 2002), or Spain (Sanchez et al., 1998). Lead and silver demand also had a significant impact on other components of the environment. In the Middle Ages, the mines and smelters, especially of lead and silver, used enormous amounts of wood, which led to large-scale deforestation. Consequently, an indirect effect of the lead-silver ore mining in the Olkusz area was the soil degradation and the emergence of desert areas, e.g. Błęków Desert.

Since the 12th century, many lead and silver smelting centres developed in the Silesia and Lesser Poland area in the vicinity of the silver-rich galena deposits. Archaeological works enabled discoveries of blast furnaces, scrubbers, ores, slabs of crude lead, silver coins and many artefacts from lead, litharge or silver (Cabała et al., 2020; Rozmus, 2014). Geological and mineralogical studies in the historical metallurgical settlements and ore beneficiation sites indicate that the local environment was contaminated with primary and synthetic lead minerals (Cabała et al., 2013; Cabała et al., 2020).

In Middle Ages, the increase in the production of lead was also driven by the demand for silver due to its high value. High prices of silver and lead allowed the financing of expensive exploration, access and drainage works. An essential role in the development of mining in the Silesia-Cracow area was also played by the flow of mining concepts from not very distant mining centres of Europe (the Harz Mountains, the Ore Mountains, the Sudetes, the Carpathian Mountains). The importance of lead and silver to the state treasury and economy can be seen in the decision of the German Emperor Henry III (11th century) on the establishment of a makeshift capital city of the empire in Goslar at the foot of the Harz Mountains in order to exercise control over lead, copper and silver exploitation in the nearby mines of Rammelsberg (Cabała, 2010).

In the following centuries, the interest in lead did not diminish. Furthermore, new uses of this metal increased the demand for it. The invention by J. Gutenberg the print method with the movable type in 1450 meant that from the 15th century to the second half of the 20th century, the primary material for the production of fonts was a printing alloy, the main component of which was lead with the addition of antimony and tin. Since then, lead poisoning had become the professional disease of typesetters (Michaels et al., 1991). The invention of firearms increased the demand for lead for the production of ammunition. In 1784, General Henry Shrapnel developed a lead alloy, so-called hard lead containing 10–13 per cent of antimony used since the 19th century in the large-scale production of ammunition (Bell, 2020).

The high profitability of zinc production contributed significantly to the increase in lead emissions from the 19th century onwards, for zinc ores and concentrates usually contain significant amounts of lead which can be released into the environment during zinc production processes. High prices and de-

mand for zinc stimulated the development of zinc and lead mines and smelters in Belgium (La Calamine, Plombières), the USA (Missouri, Tri-State District), Germany (the Harz Mountains), and Poland (Silesia-Cracow area). In the 1860s, almost 40% of the world production of zinc came from Silesian and Dąbrowa Basin mines and smelters.

In 1825, there were about 18 calamine mines¹ and 26 zinc smelters in Silesia which produced over 12,000 tonnes of zinc per year (Cabała & Badera, 2015). The high profitability of zinc production is indicated by the fact that in the second half of the 19th century, the value of one tonne of zinc was equivalent to 900 tonnes of coal. At the same time smelting 1 tonne of lead needed the use of 2 tonnes of calamine and about 20 tonnes of coal (Leś-Rudnicka, 2002). One of the authors of the technological progress in smelting zinc and lead was J.Ch. Ruberg who developed a cost-effective method (called the Silesian method) of obtaining metallic zinc from oxidised zinc-lead ores (Jamroz & Rączka, 1999). Innovativeness of this method laid in the horizontal position of the retort so that the charge and fuel could be fed without cooling the entire system. Consequently, the fuel efficiency increased dramatically. After being upgraded, muffle furnaces designed by J.Ch. Ruberg were in use in the Silesian zinc smelters, e.g. in Katowice-Wełnowiec, until 1980s. In the first half of the 19th century, zinc was produced mainly from carbonate oxidised lead ores (calamines), while later on the Silesian method was also used in smelting zinc and lead also from lead sulphide ores (Cabała, 2010).

At the end of the 1920s, 33 zinc smelters were operating in the Silesia-Cracow region (Grzechnik, 1978). Another increase in demand for metals marked itself in the second half of the 20th century and contributed to the intensification of zinc-lead ore extraction. Since the beginning of the 1980s, an “Orzeł biały” mine operated in the Bytom area. In the Olkusz area, the “Bolesław” mine operated the longest (from the beginning of the 20th century to 1998). In the 1960s, mining was launched in the “Olkusz” mine (operating 1962–2003) and a little later in the “Pomorzany” mine (1974–2021). In the Chrzanów area, there were “Matylda” (1850–1972), “Galmany” (which stands for “calamine”) “Jaworzno”

¹ Calamine is an oxidised zinc-lead ore, in which those metals are present mostly in carbonate minerals with iron in oxides.

(the 19th century–1058) mines, and the longest operating “Trzebieńka” mine (1968–2009).

In Poland, the highest zinc-lead extraction was reached in the mid-1970s. In 1975 Poland was the 6th producer of zinc in the world with 243,000 tonnes (Plachy et al., 2000). The domestic production of refined zinc amounts to 140,000 tonnes, and the production of lead about 160,000 tonnes.

Unlike other metals, even those potentially toxic, which in appropriately small doses are necessary for us to function correctly, the human body does not need lead at all, and it is toxic in any amount (Hernberg, 2000; Wani et al., 2015; Rostański et al., 2015). “Lead is actually the metal of death: because it brings on death, because its weight is a desire to fall, and to fall is a property of corpses”, as Primo Levi wrote.² Two thousand years ago, toxic effects on human health were unknown, but even then, Vitruvius (80–15? BC) drew attention to the negative influence of lead pipes on water quality: “water from clay pipes is much more wholesome than that which is conducted through lead pipes” (Vitruvius, 20 BC).

Lead is an element of low mobility in the lithosphere. Therefore, it poses no risk under natural conditions. A much more significant environmental impact is associated with the extraction, processing and smelting. Especially dangerous for human health are synthetic lead compounds emitted into the atmosphere in the combustion processes of leaded gasoline, certain waste types and derived from materials used in everyday objects (batteries, paints, plastics, pesticides, lead alloys, chemicals and others).

According to the Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR, 2007), lead levels in the environment increased over 1000-fold during the last three centuries, which is related to human activity exclusively. The highest increase took place in 1950–2000 and reflected the increased consumption of leaded petrol worldwide.

In Poland, the highest lead emission is related to the exploitation, flotation and smelting of zinc-lead ores in the Silesia-Cracow area and copper ores in the Lower Silesia region. Areas in the vicinity of mines, dumps, zinc-lead, copper and silver smelters are contaminated with lead and co-existing heavy metals

² Primo Levi. *The Periodic Table*. Schocken Books, New York 1984, p. 87.

(Zn, Cu, Cd, Tl, Hg, Ni, Co, Mo) and metalloids (As and Sb) (Cabała, 2009; Chrastný et al., 2012; Rostański et al., 2015).

In modern times the global metallurgical production of lead amounts to millions of tonnes, with a proportionate increase in emissions of this metal into soils, atmosphere and water.

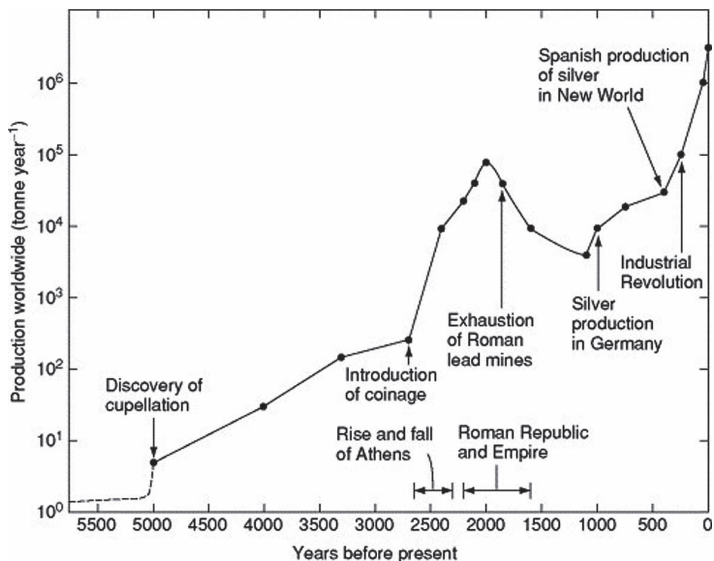


Fig. 1. Industrial production of lead over the last five millennia (Settle & Patterson, 1980).

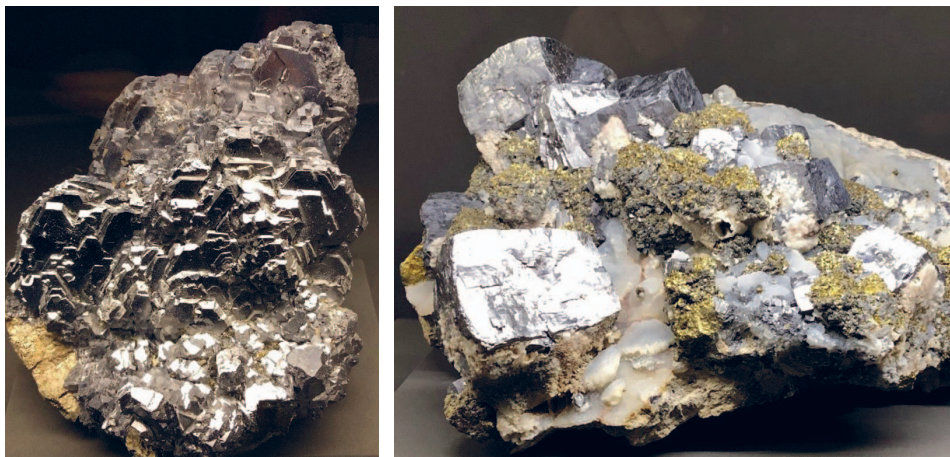
Geochemistry and mineralogy of lead

The average lead content in the Earth's crust is estimated at 10–14 mg/kg (0.001%), making it the 36th among 94 natural chemical elements. For comparison, there is 5% of iron in the crust, but there is 10,000 times more lead than silver there. Lead is the only chemical element continuously forming due to the radioactive decay of uranium and thorium, the final products of which are three

stable isotopes of this element. Thanks to them, Clair Patterson determined the age of the Earth at 4.55 billion years. Uranium-lead dating is now a commonly used method of determining the age of rocks.

Lead is present in the Earth's crust practically only as a divalent ion, dispersed in trace amounts in the rock-forming minerals. Its deposit concentrations arose due to the activity of hot aqueous solutions, also called hydrothermal solutions. To less extent, lead deposits originated from volcanic processes and sedimentation (sedimentary deposits). Lead is geochemically related to zinc, so they often form deposits together.

There are 440 known lead minerals (Mindat, 2021), as many as 37% of which are lead compounds with sulphur as sulphides and so-called sulphosalts. The most common lead mineral and its most widespread ore is galena (PbS). There are over 22,000 sites of its occurrence in the world (Mindat, 2021). It is often associated with zinc (sphalerite, wurtzite) and iron sulphides (pyrite, marcasite). In galena, lead and sulphur ions are arranged regularly and alternately as sodium and chlorine ions in halite (rock salt). Consequently, galena crystals occur as cubes, octahedrons, or combinations of both (Pic. 1).



Pic. 1. Galena crystals from Dalnegorsk, Russia (on the left) and North Rhine-Westphalia, Germany. Note the strong lustre of galena (picture credits J. Janeczek, specimens from the collection of Terra Mineralia museum in Freiberg).

The shape of crystals and its silver-grey colour, high fragility appearing as excellent cubic cleavage, low hardness (2.5 in 10-degree Mohs hardness scale, it can hardly be scratched with a fingernail), hefty weight resulting from high density (7.5 g/cm³), and metallic lustre make galena easy to recognise. In the context of the high fragility of galena, it is worth noting that there is a worldwide sculptural phenomenon, weighing 1,800 kilogrammes statue of St. Barbara which is exhibited in the chapel of the St. Charles Borromeo church on the Karczówka hill near Kielce, sculpted in 1646 by a miner from the Holy Cross Province named Hilary Mala from a lump of galena he extracted (http://geoportal.pgi.gov.pl/zrozumiec_ziemie/wycieczki/swietokrzyskie_1/dzien_I/punkt_1_3).

Some galenas are the source silver, the content of which can even range from 1 to 2%. Silver occurs in galena as inclusions of various minerals of this metal, ranging in size from several nanometres³ to fractions of a millimetre. Polish miners called silver-bearing galena “silvery stone”. It was the occurrence of abundant “silvery stone” that caused the silver and lead mining boom in the Bytom and Tarnowskie Góry area, which was mentioned as early as 1136 in the Bull of Gniezno by Pope Innocent II (Sperka, 2011). The ease of obtaining silver from silver-bearing galena made it the primary source of this metal, for the value of one per cent of silver in galena is 364 times greater than the value of lead (<https://geology.com/minerals/silver.shtml>). Therefore, silver-bearing galena deposits are considered not so much as lead but as silver deposits.

In oxidising environment, galena can be leached, and the released Pb²⁺ lead ions in an acidic environment precipitate as sulphate (mineral anglesite, PbSO₄). In neutral and alkaline solutions in the presence of carbon dioxide, carbonate is formed (mineral cerussite, PbCO₃) (Garrels, 1960). Both of these minerals are common in the oxidation zone of lead deposits (Pic. 2).

Under the oxidising conditions, lead released from galena or other sulphides can also bind with phosphate ions forming sparingly soluble mineral pyromorphite (Pic. 3). Due to its low solubility in water, pyromorphite (lead chlorophosphate) has been proposed as a mineral geochemical barrier for migrating lead. Introducing the phosphate ions to contaminated soil or ground should in

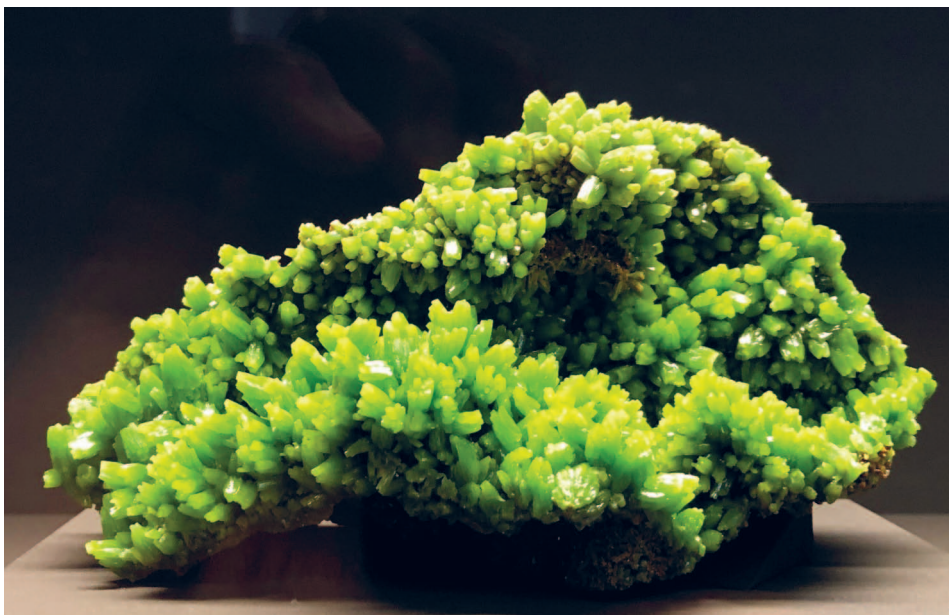
³ A nanometre is a billionth of a metre.



Pic. 2. Crystals of honey-like anglesite on galena from Toussit in Morocco and skeletal crystals of cerussite from Tsumeb in Namibia (pic. credits J. Janeczek, specimens from the collection of Terra Mineralia museum in Freiberg)

a wide range of acidity and alkalinity of soil solutions result in precipitation of pyromorphite, thus immobilising lead ions. In Great Britain, phosphate ions are added to drinking water to bind lead released from water supply pipes. Studies of the sediment precipitated from water revealed that it consisted of pyromorphite, in which 20 to 40% of lead was replaced with calcium (Hopwood et al., 2016). Such a mineral is called lead apatite. The reverse reaction may occur in human bones in 70% comprising apatite, in which lead may displace calcium in the amount as high as 70 mg/kg (Migaszewski & Gałuszka, 2016). Increased lead concentration in bones results in their attenuation and growth inhibition in children and many diseases of the whole body. Furthermore, lead accumulated in bones and teeth may be released into the blood system in pregnant women and adversely affect the fetus (<https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/lead-poisoning-and-health>).

Brightly coloured lead minerals are found in the oxidation zone of galena, including bright green or yellow arsenate – mimetite, red vanadate – vanadinite, red molybdate – wulfenite, or much less common orange-red chromate – crocoite. All these secondary lead minerals form at or near the primary occurrence of galena, thereby proving little natural mobility of lead. Nevertheless, the mobility of lead increases with some organic compounds in soil, e.g. fulvic acids, and it can become bioavailable (Clausen et al., 2011).



Pic. 3. Pyromorphite from the Daoping mine in Gongcheng in Guangxi province, China. (pic. credits J. Janeczek, specimen from the collection of Terra Mineralia museum in Freiberg).

Production of lead

Processing sulphide zinc-lead ores by flotation method is used to produce galena concentrates containing 55% to 72% of lead. Much less important is the extraction of lead from cerussite (PbCO_3). Lead is produced with metallurgical methods. One of the most commonly used is the Imperial Smelting Process (ISP). In the ISP, lead and zinc sulphide concentrates are roasted in order to be oxidised. Produced lead oxide is reduced to liquid crude lead at a relatively low temperature of about 500°C . Reduction of zinc oxide with carbon oxide takes place at a much higher temperature of about 1000°C . Zinc vapours are

rapidly cooled and sprayed with liquid lead; the condensation of metallic zinc occurs at about 600°C. During the refining stage (removing impurities), silver is recovered from the liquid alloy through the so-called Parkes method. It is based on zinc-desilvering and using the formation properties of silver and zinc compounds (Ag_2Zn_3 , Ag_2Zn_5) which are lighter than lead and have a melting point from 630 to 660°C. The result is the formation of silver-bearing foam on the surface, from which silver is recovered. Refining crude lead to remove impurities also allows the recovery of other elements such as cadmium, thallium, arsenic, or antimony.

In Poland, primary (unrefined) lead is extracted from zinc-lead ores and imported zinc-lead concentrates in the Miasteczko Śląskie smelter (ZGH Bolesław S.A.) and from copper ores in the Legnica smelter (KGHM Polska Miedź S.A.). The annual domestic production of primary lead fluctuated in the last 30 years from 52 to 120 thousand tonnes (Kowalska et al., 2018). After the closure of the zinc and lead mine “Pomorzany” near Olkusz in 2020, primary lead is obtained only from ores extracted in copper mines or from imported zinc-lead concentrates. The domestic production of refined lead from concentrates and from recycling in 2019 was about 160 thousand tonnes.

The annual global consumption of refined lead in 2020 was 11.88 million tonnes (Statista, 2021a). The annual mining production of lead is about 5 million tonnes (ILA, 2015). Adapting the industry to restrictive rules governing the management of scrap and waste containing lead resulted in an increasing level of lead recycling, and its production from secondary sources is more significant than that from zinc-lead ores. Lead recycling from batteries in the USA is about 80%, and in the EU about 60% (ILA, 2015). The most important use of lead and its alloys is the production of lead-acid batteries used in the automotive industry (Fig. 2), so battery scrap processing (lead-antimony alloys) is the most significant in the secondary circulation of this metal. In Poland, the largest producer of lead from scrap (battery recycling) is Orzeł Biały S.A. (about 40% market share), and there is also a company of Baterpol with smaller output.

The global lead resources are estimated at 88 million tonnes (according to USGS Mineral Commodity Summaries 2018). The largest documented lead resources are in Australia (36 million tonnes), China (18 million tonnes), Peru

(6 million tonnes), Mexico (5.6 million tonnes), the USA (5 million tonnes) and Russia (4 million tonnes) (Statista, 2021b). The largest mining producers of lead are China (1.9 million tonnes), Australia (0.48 million tonnes), the USA (0.29 million tonnes), Peru (0.24 million tonnes), Mexico (0.24 million tonnes), Russia (0.22 million tonnes), India (0.21 million tonnes), and Turkey (0.072 million tonnes) (Statista, 2021b).

Prospects for discovering new lead ores deposits are minimal. Shallow deposits with favourable geological-mining conditions have been depleted. Simultaneously, the demand for lead for the production of car batteries does not decrease. The decrease in demand will occur only with the massive replacement of traditional batteries with polymer batteries or other batteries in electric cars. The lead shortage and the prospect of limited supply result in an almost three-fold increase in the price of lead on the global markets in the last 20 years and equalise it to zinc.

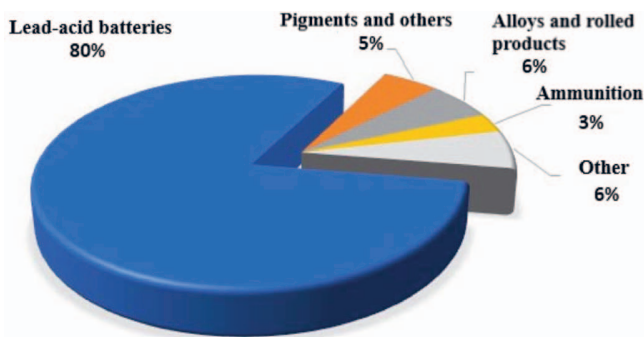


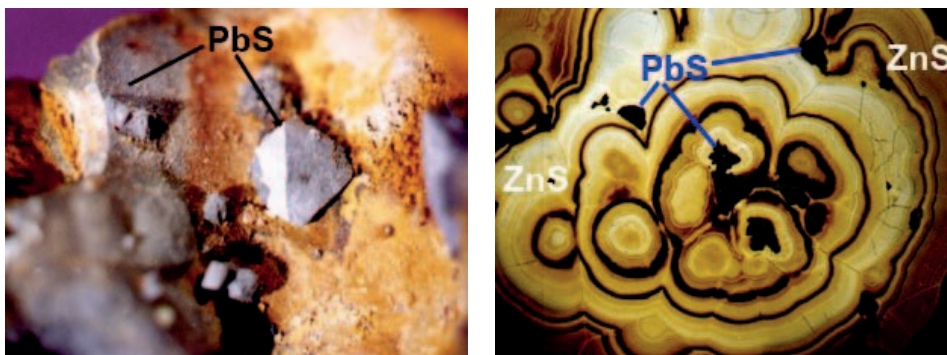
Fig. 2. Use of lead in the industry. According to International Lead and Zinc Study Group, 2020

Lead in deposits of Zn–Pb ores

The largest lead resources are in deposits of zinc-lead ores and significant concentrations in deposits of copper-molybdenum ores. Lead ores occur in three main types of deposits (Leach et al., 2010):

- (1) sedimentary–exhalative (Sedex),
- (2) hydrothermal Mississippi Valley type (MVT),
- (3) volcanogenic massive sulphide (VMS).

The largest zinc-lead deposits of the Cracow-Silesia area (Pic. 3) are classified as MVT (Heijlen et al., 2003). Those deposits occur in the Middle Triassic dolomites and less commonly in Devonian calcareous dolomites (Cabała & Konstantynowicz, 1999). They are sulphide ores with a simple mineral composition (Tab. 1). The most common ore minerals are zinc sulphides (sphalerite, wurzite), lead sulphide (galena) and iron sulphides (pyrite, marcasite), rarely accompanied by cadmium sulphide (greenockite) (Pic. 4). Arsenic-lead, lead-thallium and arsenic-antimony sulphosalts have been observed on rare occasions (Harańczyk, 1965).



Pic. 4. Galena (PbS) crystals in the zinc-lead ore from the Olkusz mine. Galena in the zinc blende (ZnS) from the Pomorzany mine. Pic. credits J. Cabała.

Shallow parts of deposits are built of supergene, oxidised zinc-lead ores, so-called calamine, in which lead, zinc and iron are bound in secondary minerals (Tab. 1). Anglesite and cerussite are oxidation products of galena. Relics of galena often occur in calamine (Boni & Large, 2003; Cabała, 2001; Żabiński, 1960; 1964).

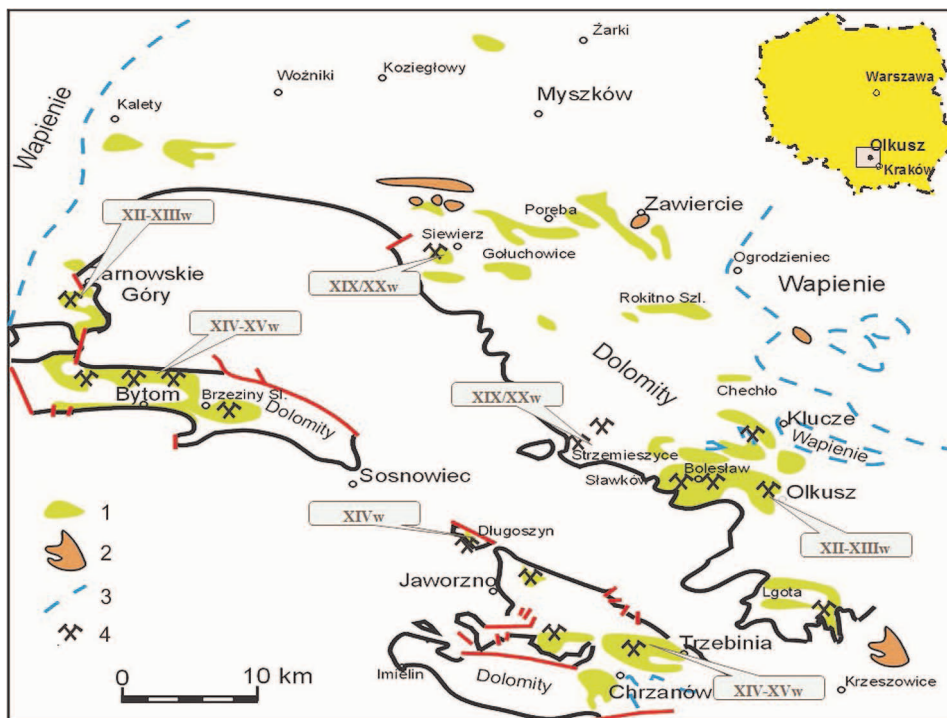


Fig. 3. Occurrence of zinc-lead ore deposits in the Silesia-Cracow area. Explanation: 1 – areas of occurrence of zinc-lead mineralis, 2 – outcrops of Devonian rocks, 3 – range of metal-bearing dolomite rocks, 4 – silver-lead or zinc-lead ores mining sites (from 12th to 20th century) (Cabała & Sutkowska, 2006).

In the Silesia-Cracow and other MVT deposits, the amount of zinc is typically 3–4 times greater than that of lead. In the ores of Olkusz area, the average zinc to lead and cadmium proportions are 180 : 60 : 1 (Cabała & Konstantynowicz, 1999; Cabała, 2000).

The concentration levels of lead, zinc and cadmium, and other accompanying elements (thallium, antimony, silver) are variable and high (Viets et al., 1996). There are also high concentrations of these elements in soil and the waste from the ore mining and processing (Tab. 2).

Table 1. Minerals in the Silesia-Cracow area zinc-lead ores (Cabała 2009).

Gangues
dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$; dolomite-ankerite, ankerite $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$ calcite CaCO_3 ; montmorillonite $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.3}\text{Al}, \text{Mg}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ illite $(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]$, kaolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ quartz, chalcedony, SiO_2
Primary minerals
marcasite FeS_2 , pyrite FeS_2 , melnikovite FeS_2 sphalerite α $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$; wurtzite β $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$; brunckite $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$ galena PbS greenockite CdS barite BaSO_4 jordanite $\text{Pb}_{14}\text{As}_6\text{S}_{23}$; gratonite $\text{Pb}_9\text{As}_4\text{S}_{15}$
Secondary minerals
goethite α $\text{FeO}(\text{OH})$, lepidocrocite β $\text{FeO}(\text{OH})$ smithsonite ZnCO_3 ; monheimite $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{CO}_3$; minrecordite $\text{Ca}, \text{Zn}(\text{CO}_3)_2$ cerussite PbCO_3 ; otavite CdCO_3 jarosite $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$; plumbojarosite $\text{PbFe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$ rozenite $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; copiapite $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$; melanterite $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ szomolnokite $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; gypsum $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ goslarite $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; bianchite $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hemimorphite $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ anglesite PbSO_4

Lead in air, soil and water

Lead in the air

Lead in the air occurs mainly as mineral particles in particulate matter and a tiny amount as gaseous organic compounds. Lead entered the atmosphere in the amount relevant to human health with the advent of a large-scale smelting of lead and silver from their ores. Our knowledge of the emissions of lead and other metals to the atmosphere in the past comes from the research on atmos-

pheric particulates deposited in glacial ice (Hong et al., 1994; McConnell et al., 2018) and peatlands (De Vleeschouwer et al., 2010). They reveal that the lead content emitted from the natural sources in the pre-industrial period did not exceed one nanogram per cubic metre of air. The primary natural sources of lead in the atmosphere are volcanic eruptions and the deflation of compounds of this metal from soils and weathered rocks. Global emissions of lead from these two sources are estimated at 1,200 and 1,400 tonnes per year, respectively (Patterson & Settle, 1987). However, these figures are insignificant compared to about 300,000 tonnes of lead emitted annually by the global industry in times of the most significant demand for this metal.

After the fall of the Roman Empire, the global emissions decreased, and their subsequent increase marked up as late as in the early Middle Ages. Research of lead isotopes in settlements and peatlands of northern Europe indicate that a considerable increase in emissions of this metal was caused by increased mining and smelting activity, especially about 1200, and was comparable or even slightly more significant than initiated by the industrial revolution at the turn of the 18th and 19th centuries (Bränvall et al., 1999).

Lead entered and still enters the air from many different anthropogenic sources: mining and smelting of non-ferrous metal ores, other industrial plants and as a result of the combustion of fossil fuels (Fig. 4). It was found that the concentration of lead in the blood of people living in the galena mining areas was an order of magnitude lower than that of people exposed to emissions from nearby lead smelters (Migaszewski & Gałuszka, 2016). The discovery in 1921 of the beneficial properties of tetraethyl lead ($(C_2H_5)_4Pb$, Et_4Pb) for the combustion of gasoline in automobile engines had a significant impact on the increase in lead emissions into the atmosphere. This compound, called antiknock agent, was introduced to the petrol in the amount of 0.4 to 1.5 gramme per litre to increase the fuel's octane rating and improve the quality of the combustion process. Only in the 1980s, the USA and the EU introduced the regulations limiting (Directive 85/210/EEC) and then eliminating (Directive 85/210/EEC) the use of leaded petrol. Norms for unleaded petrol reduced the content of lead to 0.013 grammes per litre (Storch et al., 2003). However, eliminating toxic lead compounds from petrol is not complete because they are still added to an aviation fuel, Avgas (aviation gasoline or aviation spirit in the UK) (FAA, 2019).

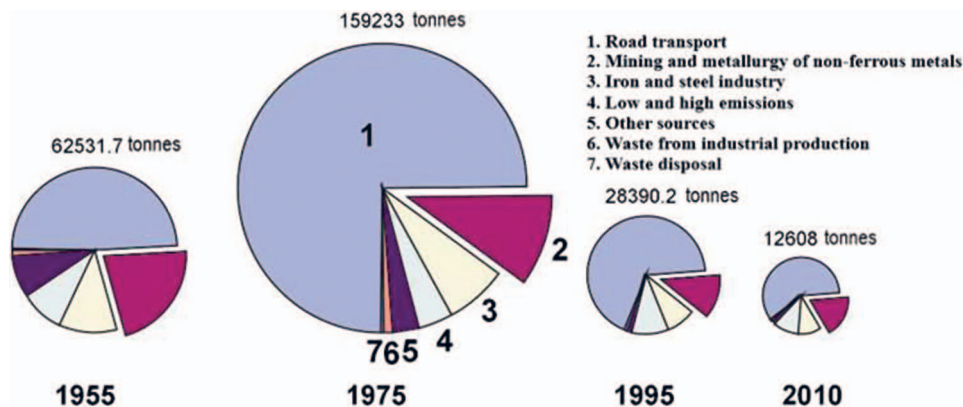


Fig. 4. Sources of lead emissions to the atmosphere in Europe (Pacyna & Pacyna 2000).

The gradual elimination of leaded petrol resulted in an apparent decrease in the amounts of gaseous compounds of lead to the atmosphere (Fig. 4). Although in 1989 the global lead emissions of lead to the atmosphere were between 168 and 206 thousand tonnes per year, in 1995 they dropped to 119 thousand tonnes, 74% of which came from the combustion of leaded petrol (Pacyna & Pacyna, 2001). A complete ban on the use of leaded petrol in EU countries resulted in a 98% decrease in the amount of lead emitted by wheeled transport in 1990–2017. Despite this, the share of car transport in total lead emissions is still high at about 20% (<https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/eea32-heavy-metal-hm-emissions-1/assessment-10>).

Reduction in emissions of lead compounds to the atmosphere since the 1980s reflected in the reduction of lead-bearing gravity deposited particles in the ice of Greenland (McConnell et al., 2018) and the Alpine glaciers. Studies on firn and ice cores from 1650 to 1994 in the Monte Rosa massif on the Swiss–Italian border demonstrated that the concentration of lead in the 1970s was 25 times higher than that in the 17th century. However, from 1975 there was a significant decrease in the content of this element in the firn, which corresponds to the decrease of its emissions to the atmosphere (Schwikowski et al., 2004).

In Poland, the highest level of lead emission was recorded in the 1970s at 6981.9 tonnes, compared to 959.7 tonnes in 1995 (Pacyna & Pacyna, 2000).

Unfortunately, with a 20 per cent share, Poland is the most significant lead emitter among 33 monitored European countries (<https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/eea32-heavy-metal-hm-emissions-1/assessment-10>).

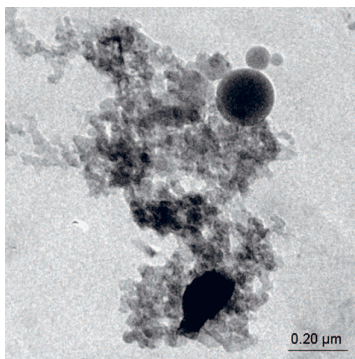
Significantly lower emissions in petrol combustion are accompanied by the relative increase in non-ferrous metallurgy and fossil fuel combustion in releasing lead into the atmosphere. Quantitatively, other sources, including the secondary emission of lead compounds emitted years ago and persistent in the environment, play a minor role. An example of unusual emission sources was provided by an air study in South Korea, which found lead chromate nanoparticles associated with soot balls. According to Korean researchers, the particles travelled on the air currents from China, where lead chromate is commonly used in paints used for road markings (Lee et al., 2016).

Metallurgical works emit many lead compounds such as chlorates, carbonates, sulphates, nitrates, oxides and sulphides (Czaplicka & Buzek, 2010). There were also lead silicate and lead oxyhydrate identified in the fly ash (Funasaka et al., 2013). Some of these compounds, e.g. lead chlorate or lead nitrate, are readily soluble in water, and after falling off the Earth's surface, they infiltrate into soil and may become bioavailable.

Combustion of hard coal is associated with the emissions of lead chlorate, lead oxide and other lead compounds, frequently adsorbed on the surface of particulate matter, especially soot (Jabłońska, 2003).

All these lead compounds are common, although in small amounts, in atmospheric dust in the Upper Silesia. For example, in particulate matter in Zabrze in 2018–19, the amount of lead was 6 to 110 ppm⁴ per cubic metre of air. Lead chlorate was predominant, followed by lead sulphate, carbonate and oxide (Teper et al., 2020). Nanometric grains of galena occur in the airborne particulate matter in the Upper Silesia urban area (Jabłońska, 2003), arguably from metallurgical plants (Pic. 5). More significant amounts of galena, up to 3 per cent by volume and lead chlorate accompanied by zinc compounds, cadmium, or even thallium, were observed in the PM10 fraction of particulate matter in air masses originated in plants producing those metals (Jabłońska & Janeczek, 2019).

⁴ ppm – parts-per-million



Pic. 5. Galena particle (in the lower part of the picture) in the soot aggregate and microspherules of aluminosilicate glass in atmospheric dust from the Upper Silesia urban area (transmission electron microscope photograph by M. Jabłońska; by permission)

The annual average lead concentration in the air of the Silesia Province is 2% to 13% (in the Tarnowskie Góry area) of the acceptable level, i.e. 0.5 microgrammes per cubic metre ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (Roczna ocena... 2018). It should be stressed that the acceptable level of lead in the United States is more restrictive than in Europe at $0.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (EPA, 2008).

Airborne lead particles are inhaled by people and can settle in the lowermost portions of their lungs. Studies on the mineral content of atmospheric dust in the lung tissue of 12 people living in the Upper Silesia urban area who neither were occupationally exposed to high doses of particulate matter nor suffered from diseases of the respiratory system revealed the presence of small amounts of galena and other sparingly soluble metals like zinc or cadmium (Jabłońska, 2013). The average content of metal sulphides, including galena, in the tissue of the lower right lobe of the lungs was 2.65 per cent. The maximal content of lead in the studied population was 45 ppm, although in 80 per cent of the samples it did not exceed 15 ppm. Unlike with zinc or cadmium, the correlation between the age of studied people and the concentration of lead by weight was not observed (Jabłońska 2013).

Despite a significant decrease in the anthropogenic lead emissions, there are some areas, e.g. in the vicinity of non-ferrous metals smelters, where there is still as much lead in the air that there is advisable to take action aiming at

zeroing its emissions. The effect on humans of even small doses of lead inhaled with air remains an open question, as any amount of it is toxic, and the metal tends to accumulate in living organisms.

Lead in soil

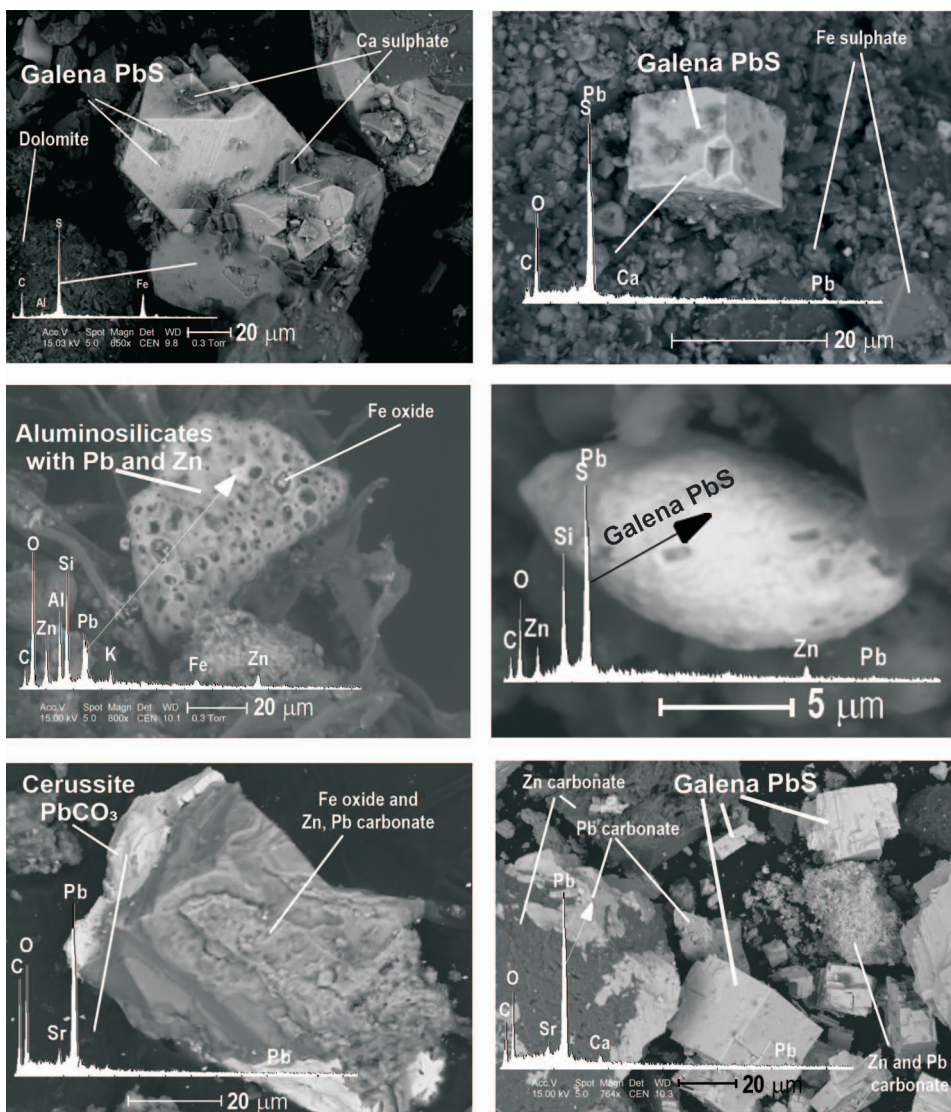
The historical post-mining waste, tailings and smelter waste (Pic. 6) are the sources of this metal in areas of lead ore mining and smelting.

Fine-grained mineral fractions, frequently containing lead, zinc and iron, are redeposited by the wind from landfills to the soil over several kilometres (Cabała, 2009). The source of emissions of synthetic metal-bearing phases are also smokestacks of zinc and lead smelters. Metal-bearing phases from high emissions are also deposited into the soil, whose sources are industrial emitters from the Upper Silesia Industrial Region (Jablonska et al., 2003).

As a result of the accumulation of long-standing emissions in soil neighbouring the smelters and landfills, the level of lead concentration is very high (337 to 496 mg kg⁻¹) and frequently surpasses the average values specified for soil in Poland (Tab. 2). A similar relationship has been observed for zinc and highly toxic cadmium (11–12 mg kg⁻¹) (Tab. 2).

Table 2. Average concentrations of Pb, Zn and Cd in various environments.

Type of environment	Pb [mg kg ⁻¹]	Zn [mg kg ⁻¹]	Cd [mg kg ⁻¹]	Source
Earth's crust	14	75	0.11	Bowen, 1979
Lithosphere (silicate rocks)	0.150	55	0.040	Mc Donough & Sun, 1995
Soil (Poland)	8.5–85	30–360	0.01–0.96	Kabata-Pendias & Pendias, 1999
Zn-Pb ores (Olkusz area)	28,200	65,000	368	Cabała, 1996
Flotation tailings (Olkusz area)	6,400	10,100	86	Cabała, 2009
Soil (Zn smelter area in Bukowno)	337	1,473	12	Verner et al., 1996
Soil, level 0–0.2 m (Bolesław area)	392	1,757	11.7	Lis & Pasieczna, 1999, Lis et al., 2003
Soil, level 0–0.05 m (Olkusz area)	496	1,131	11	Cabała, 2009

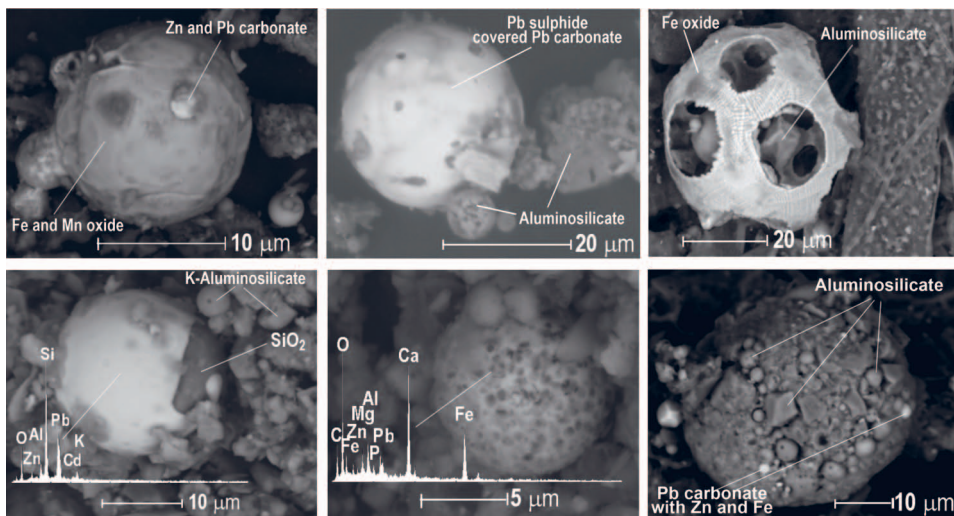


Pic. 6. Lead-bearing minerals in soil from area contaminated with smelter waste and fallout (Olkusz area, Cabała, 2009).

There are also synthetic lead, zinc, and cadmium bearing phases formed due to high-temperature changes in Zn-Pb ore smelting processes (Pic. 6). Synthetic minerals (hydrotalcite, mullit, silica glass, metallic Pb, Zn spinels) after being deposited in soil in highly acidic conditions may undergo a complex geochemical transformation, while alkaline conditions favour their stability. It is fortunate for environmental reasons that soil in the Silesia-Cracow area often has neutral or alkaline pH, for it formed on Triassic carbonate rocks.

The occurrence of zinc, lead, cadmium, manganese, and iron-bearing spherules (Pic. 7) suggests their origin in zinc, lead and iron smelters, or they are products of high-temperature coal combustion.

Lead-bearing phases are highly durable in the environment. Jouffroy-Bapicot et al. (2007) found anthropogenic lead released during lead smelting in the Bronze Age in the peat deposits in France. There were also lead-bearing phases related to lead ores mining and smelting observed in peat bogs near Miasteczko Śląskie in the Upper Silesia.



Pic. 7. Spherical metalliferous phases in the top-soil (Cabała, 2009).

Minerals introduced to the soil due to mining and smelting may be a source of bioavailable metals for a long time, probably even over 200 years (Degryse &

Smolders 2006). Transfer of metals from waste to the environment may be active even for several hundred years after ceasing the mining or smelting activity (Maskall et al., 1996; Scheinert et al., 2009). Fortunately, lead in the soil environment is not chemically active because complex ions PbOH^+ and $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ and cations Pb^{2+} are firmly bound with Fe–Mn oxides and the organic matter. Furthermore, in the presence of carbonate ions, stable carbonate cerussite is formed, and, in reaction with phosphate ions, pyromorphite crystallises (Cabała, 2009).

In the soil environment, the impact of bioavailable lead on living organisms is limited, for a significant amount of this metal is bound in sparingly soluble mineral compounds.

Lead in water

Lead in surface water and groundwater occurs commonly as simple and complex ions, colloids, and adsorbed on colloidal particles. The most frequent concentrations are in the range of 1 to 10 $\mu\text{g/l}$ (microgrammes per litre). In fresh water in the near-surface zone, it occurs the most frequently as divalent ion Pb^{2+} . It is, however, a weak migrant because it forms poorly soluble compounds. Furthermore, it is adsorbed by organic substances, clay minerals and hydrous iron and manganese oxides (Hem, 1976). The primary source of lead in soil and water is rainfall (Kabata-Pendias & Pendias, 1999). The mass balance of lead adsorbed in the soil in the amount of approximately 40 grammes Pb/ha/year indicates that there should be about 40 $\mu\text{g/l}$ of in groundwater. Since there is much less of it, lead must be strongly adsorbed during water infiltration from the surface into the aquifer, as well as in the aquifer itself (Witczak et al., 2013).

Increased lead concentration in water relative to natural background is associated with lead ore deposits and contamination originating from urbanised and industrial areas (Wershaw, 1976). The natural content of lead in groundwater in the immediate proximity of lead ore deposits may reach up to 1000 $\mu\text{g/l}$ (Adamczyk, 1979), whereas the dispersion halo of lead is slight and usually does not exceed a few hundred metres. Anthropogenic sources of water pollution by lead are zinc-lead ore mining, metal industry, production of dyes, batteries, and municipal waste and wastewater from urbanized areas.

In Poland, the acceptable lead content in the wastewater discharged into surface water is limited to 100 µg/l and 500 µg/l, depending on the type of wastewater (RMŚ, 2014). Lead is also present, though only occasionally, in water from old water supply network in cities and comes from leaching lead connections (Postawa & Witczak, 2011).

Surface water

The natural lead content in the surface water is minimal. For instance, the concentration of lead in source sections of European rivers recharged by groundwater ranges from <0.5 to 10.6 µg/l with a median of 0.096 µg/l (Witczak et al., 2013). The Rhine is an example of the river in which elevated lead concentrations were observed with maximum concentration of 85 µg/l and the average concentration along the river's entire length was 51 µg/l (Wershaw, 1976).

The lead concentration in the surface water depends not only on the amount of this metal delivered from various sources to water, but also on the presence and type of sediments in surficial watercourses. The organic matter and clay minerals contribute to lead and other heavy metals removal (Hellmann, 1970). However, due to low concentrations of lead in water, lead-containing sediments in the riverbed may become a secondary source of lead released to maintain chemical balance in water (Wershaw, 1976).

Knowledge about lead content in surface and groundwaters in Poland is gained from chemical analyses of water performed regularly in the frame of national and regional monitoring networks, published in annual reports by the Chief Inspector of Environmental Protection, as well as from studies on the quality of potable water supplied to individual consumers. Analyses are conducted based on legal regulations. Chemical monitoring of water is based on the Regulation of the Minister of Marine Economy and Inland Navigation from 11 October 2019 on the classification of ecological status, ecological potential, chemical status and the method of classifying the status of surface water bodies as well as environmental quality standards for priority substances (Journal of Laws 2019 Pos. 2147). The quality of potable water is determined based on the Regulation of the Minister of Health on the quality of water intended for

human consumption of 7 December 2017. (Journal of Laws 2017 Pos. 2294, part B, Chemical parameters).

The surface water monitoring network includes 3315 sites in watercourses, dam reservoirs and 711 sites in lakes. Additionally, sediments are collected for physicochemical analyses from 247 sites in selected watercourses. Results are published annually by the Chief Inspectorate of Environmental Protection (GIOŚ, 2019).

The applicable quality standards for lead in water in natural watercourses and lakes, which should not be exceeded in order to protect human health and the environment, are very restrictive and are as follows: the average annual concentration 1.2 µg/l and maximum acceptable concentration is 14 µg/l (Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej, 2019). The acceptable concentration of lead in water intended for human consumption is 10 µg/l (Rozporządzenie Ministra Zdrowia, 2017). The concentration of lead in monitored surface water exceeded the limit of 0.05 µg/l in no more than 5% of monitoring sites. In the great majority of tested water, the monthly average lead concentration ranges between 0.05 and 5.0 µg/l. Only in few sites, the concentration exceeded 10 µg/l and reached a maximum of a dozen to several dozens µg/l. Exceeded concentrations of lead in water occur in Southern Poland in watercourses in the Oder basin streams flowing from the Sudety Mountains, e.g. the Nysa Łużycka, and, above all, in the Vistula basin. Generally, those are watercourses beginning in or flowing through the industrial region of the Silesia Province and the western part of the Lesser Poland Province. The highest recorded lead concentrations occur in the Czarna Przemsza and the Biała Przemsza rivers, with some of its tributaries, e.g. Sztola. The average annual concentration of lead in the Sztola river was 222 µg/l in 2019, while the maximum concentration was 487 µg/l. In the Biała Przemsza river in Maczki, these concentrations were 10.8 and 17.9 µg/l, respectively. In the great majority of sites, increased concentrations of lead in water are related to the zinc-lead ore mining in Olkusz, Jaworzno, Chrzanów, Tarnowskie Góry and Bytom. Occasionally, increased lead concentrations were observed in the watercourses flowing through urbanised areas such as the Biała and the Cisówka flowing through the Białystok urban area.

Lead contents in the bottom sediments of some rivers and watercourses are also significant. The highest contents in 2019 were observed in sediments in the

following rivers: Czarna Przemsza – 123 mg kg⁻¹, Biała Przemsza – 115 mg kg⁻¹, Nysa Kłodzka – 59,7 mg kg⁻¹ and Oława – 124 mg kg⁻¹ (GIOS, 2017).

Groundwater

In groundwater analysed during national and regional monitoring in 2018–2019, the lead concentration exceeded 1,0 µg/l but was less than 5,0 µg/l only in 10 out of 151 monitored sites. Only in groundwater from the vicinity of Zawiercie the lead concentration was 13,3 µg/l (CLB, 2019; PIG-PIB, 2020).

Monitoring groundwater suggests that lead in Polish groundwater principally occurs in the Silesia Province, to a lesser extent in the Lesser Poland Province, and, even in smaller concentrations, in the Lower Silesia Province. Outside these provinces, lead in groundwater occurs locally and only occasionally. Only in a dozen or so monitoring sites, the concentration of lead in groundwater exceeded the acceptable level for drinking water, i.e. 10 µg/l. This is important because about 75% of the water supplied to Polish households is groundwater.

Origin of lead in Polish rivers and lakes, outside ore-bearing and industrial areas of the Silesia, Lesser Poland and Lower Silesia, are yet to be determined. In some cases, lead in water can undoubtedly be related to contamination by liquid and solid waste from urban areas. However, since the concentrations of lead in these waters are generally low, they do not adversely affect the waters ecosystems and do not pose a threat to the population's health. The problem of the origin of trace lead in water is currently of no particular importance from the point of view of environmental protection and from the social and economic perspective.

Summary

Lead enters the environment mainly through human activities, making natural sources (volcanic eruptions, rock weathering) completely negligible. The most important primary source of lead is its sulphide – galena – from which,

with metallurgical methods, human can easily obtain the metallic lead. Lead, its alloys and chemical compounds were widely used already in antiquity. In the 20th century there was a significant increase in the metallurgical production of lead in response to a great demand for lead alloys used in the production of car batteries. Non-ferrous metal smelters became emitting centres of synthetic lead compounds to the environment. Synthetic lead compounds added to petrol, dyes and plastics increased the degree of the environmental contamination with this metal.

Exploitation of rich zinc-lead ore deposits in the Silesia-Cracow area resulted in establishing numerous zinc-lead smelters and metallurgical plants in Katowice, Chorzów, Bytom, Miasteczko Śląskie, Zabrze, Ruda Śląska, Sosnowiec active since the 19th century throughout the 20th century. Almost all of the domestic production of primary lead and lead scrap processing was made in the Upper Silesia and the Dąbrowa Basin.

From the geochemical point of view, lead ions are practically immobile. Even, if released during the weathering of galena, they are almost instantly bound in sparingly soluble sulphides, carbonates and phosphates, not posing a significant threat to the environment. However, synthetic, and particularly organic lead compounds are much more chemically active in various environments, and they can be transferred to soil, water and, finally to living organisms.

Environmental lead pollution is still a serious problem because this is a highly toxic metal in any quantity to any living organisms. Its elevated concentrations in air, soil, and water have a very negative impact on the life and health of humans and animals. Children are particularly susceptible to lead poisoning.

Notwithstanding the termination of mining of zinc-lead ores in Poland and a significant decrease in lead emissions, this toxic metal persistently remains in all constituents of environment: in air, soil, and also in small quantities in surface water. For that reason, the impact of lead compounds on the natural environment and human health should be monitored continuously. All the more, the effect on humans of even small doses of lead remains an open question, as any amount of it is toxic, and the metal tends to accumulate in living organisms.

References

- Adamczyk A.F. 1979. Cynk i ołów w wodach dołowych kopalń rejonu olkuskiego. Doctoral thesis, Library of AGH University of Science and Technology. Krakow.
- ATSDR 2007. Toxicological profile for lead. U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry. <https://www.atsdr.cdc.gov/>, accessed April 2021.
- Bell T. 2020. History: Antimony Metal. <https://www.thoughtco.com/history-antimony-metal-2340120>, accessed April 2021.
- Boni M., Large D. 2003. Nonsulfide Zinc Mineralization in Europe: An overview. *Economic Geology* 98 (4): 715–729.
- Bowen H.J.M. 1979. *Environmental chemistry of the elements*. Academic Press, London, 269.
- Bränvall M-L., Bindler R., Renberg I., Emteryd O., Bartnicki J., Billström K. 1999. The medieval metal industry was the cradle of modern large-scale atmospheric lead pollution in Northern Europe. *Environ. Sci. Technol.* 33, 4391–4395.
- Cabała J. 2001. Development of oxidation in Zn-Pb deposits in Olkusz area. In: *Mineral Deposits at the Beginning of the 21st century*. Balkema. Publ. p. 121–124.
- Cabała J., Rozmus D., Kłys G., Misz-Kennan M. 2021. Lead in the bones of cows from a medieval Pb-Ag metallurgical settlement: Bone mineralization by metalliferous minerals. *Environmental Archaeology* <https://doi.org/10.1080/14614103.2020.1867289>.
- Cabała J., Smieja-Król B., Jablonska M., Chrost L. 2013. Mineral components in a peat deposit – looking for signs of early mining and smelting activities in Silesia – Cracow region (Southern Poland). *Environmental Earth Sciences* 69: 2559–2568.
- Cabała J. 1996. Koncentracje pierwiastków śladowych w rudach Zn-Pb i możliwość przechodzenia ich do odpadów. *Prace Naukowe GIG* 13:17–32.
- Cabała J. 2000. Jakość oraz wtórne zmiany chemizmu rud Zn-Pb w olkuskim rejonie złożowym. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* 6 (1): 117–141.
- Cabała J. 2009. Metale ciężkie w środowisku glebowym olkuskiego rejonu eksploatacji rud Zn-Pb. *Prace Naukowe UŚ* 2729, p. 130.
- Cabała J. 2010. Cynk w technosferze. *Górnictwo i Geologia* 5 (4): 63–76.
- Cabała J., Badera J. 2015. Metale ciężkie w Polsce: geologia, historia wydobycia. In: Wierzbička M. (Ed.) *Monografia: Ekotoksykologia, rośliny, gleby, metale*. pp. 137–162. Wydawnictwo Uniwersytetu Warszawskiego.

- Cabała J., Konstantynowicz E. 1999: Charakterystyka śląsko-krakowskich złóż cynku i ołowiu oraz perspektywy eksploatacji tych rud. In: „Perspektywy geologii złożowej i ekonomicznej w Polsce: Prace Naukowe UŚ 1809: 76–98.
- Cabała J., Sutkowska K. 2006. Wpływ dawnej eksploatacji i przeróbki rud Zn-Pb na skład mineralny gleb industrialnych, rejon Olkusza i Jaworzna. Prace Nauk. Inst. Górn. Polit. Wroc. 117. *Studia i Materiały* 32: 13–22.
- Cabała J.; Warchulski R.; Rozmus D., Środek D., Szełęg E. 2020. Pb-Rich Slags, Minerals, and Pollution Resulted from a Medieval Ag-Pb Smelting and Mining Operation in the Silesian-Cracovian Region (Southern Poland). *Minerals* 10, 28. <https://doi.org/10.3390/min10010028>.
- Chrastný V., Vaněk A., Teper L., Cabała J., Procházka J., Pechar L., Drahotka P., Penížek V., Komárek M., Novák M. 2012. Geochemical position of Pb, Zn and Cd in soils near the Olkusz mine/smelter, South Poland: effects of land use, type of contamination and distance from pollution source. *Environ. Monit. Assess.*, 184: 2517–2536.
- Clausen J. L., Bostick B., Korte N. 2011. Migration of Lead in Surface Water, Pore Water, and Groundwater With a Focus on Firing Ranges. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 41(15): 1397–1448.
- CLB. 2019. Results of studies on groundwater quality carried out in 2019 in the regional network and research networks in the Silesian voivodeship. (Research performed by CLB Katowice Branch – Laboratory in Częstochowa) <http://www.wios.gov.pl/monitoring/informacje/stan2019/slaskie.xlsx>, accessed April 2021.
- Czaplicka K., Buzek Ł. 2010. Lead speciation in the dusts emitted from non-ferrous metallurgy process. *Water Air Soil Pollut.* 218: 157–163.
- De Vleeschouwer F., Le Roux G., Shotyk W. 2010. Peat as an archive of atmospheric pollution and environmental change: A case study of lead in Europe. *PAGES Magazine* 18 (1): 20–22. ISSN 1811-1602.
- Degryse F., Smolders E. 2006. Mobility of Cd and Zn in polluted and unpolluted Spodosols. *European Journal of Soil Science* 57: 122–133.
- EPA. 2008: United States Environmental Protection Agency <https://www.epa.gov/lead-air-pollution>, accessed April 2021.
- FAA. 2019. Fact Sheet – Leaded Aviation Fuel and the Environment. US Federal Aviation Administration. https://www.faa.gov/news/fact_sheets/news_story.cfm?newsId=14754, accessed April 2021.
- Funasaka K., Toji T., Kaneco S., Takaoka M. 2013 Different chemical properties of lead in atmospheric particles from urban roadside and residential areas. *Atmospheric Pollution Research* 4: 362–369.

- Garrels, R. M., 1960. Mineral equilibria – At low temperature and pressure: New York, Harper and Bros., 254 p.
- GIOŚ. 2017. Wyniki badań i ocena kompleksowa stanu osadów dennych rzek i jezior w latach 2016–2017. https://www.gios.gov.pl/images/dokumenty/pms/monitoring_wod/Wyniki_badan_20180111.pdf, accessed April 2021.
- GIOŚ. 2019. Ocena stanu jednolitych części wód rzek i zbiorników zaporowych w latach 2014–2019 na podstawie monitoringu. https://www.gios.gov.pl/images/dokumenty/pms/monitoring_wod/Klasyfikacja_i_ocena_stanu_RW_2014-2019_monitoring.xlsx, accessed April 2021.
- Grzechnik Z. 1978. Historia dotychczasowych poszukiwań i eksploatacji. In: Poszukiwanie rud cynku i ołowiu na obszarze śląsko-krakowskim (ed.) J. Pawłowska, Prace Instytutu Geologicznego 83: 1–41.
- Harańczyk C. 1965. Geochemia kruszców śląsko-krakowskich złóż rud cynku i ołowiu. Prace Geologiczne PAN Kraków, 5, s. 111.
- Heijlen W., Muchez P.H., Banks D.A., Schneider J., Kucha H., Keppens E. 2003. Carbonate-hosted Zn-Pb deposits in Upper Silesia, Poland: origin and evolution of mineralizing fluids and constraints on genetic models. *Economic Geology* 98: 911–932.
- Hellmann H. 1970. Die Absorption von Schwermetallen an den Schwebstoffen des Rheinseine Untersuchung zur Entgiftung des Rheinwassers (ein Nachtrag) [Absorption of heavy metals by suspended solids in the Rhine River]: *Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen*, 14 (2): 42–47.
- Hem J.D. 1976. Inorganic chemistry of lead in water. In: Lead in the Environment. T.G. Lowering (Editor). Geological Survey Professional Paper 957. United States Government Printing Office, Washington: 5–11.
- Hernberg S. 2000. Lead Poisoning in a Historical Perspective. *American Journal of Industrial Medicine* 38: 244–254.
- Hong S., Candelone J., Patterson C., Boutron C. 1994. Greenland ice evidence of hemispheric lead pollution two millennia ago by Greek and Roman Civilizations. *Science* 265: 1841–1843.
- Hopwood J.D., Derrick G. R., Brown D.R., Newman C.D., Haley J., Kershaw R., Collinge M. 2016. The identification and synthesis of lead apatite minerals formed in lead water pipes. *Journal of Chemistry*, Article ID 9074062, 11 pages <http://dx.doi.org/10.1155/2016/9074062>.
- ILA. 2015. International Lead Association. <https://ila-lead.org/resources/lead-production-statistics/>, accessed April 2021.

- International Lead and Zinc Study Group. 2020. <https://www.ilzsg.org/static/home.aspx>, accessed April 2021.
- Jablonska M., Janeczek J., Rietmeijer J.M. 2003. Seasonal changes in the mineral compositions of tropospheric dust in the industrial region of Upper Silesia, Poland. *Mineralogical Magazine* 67 (6): 1231–1241.
- Jabłońska M. 2003. Skład fazowy pyłów atmosferycznych w wybranych miejscowościach Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego. Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice.
- Jabłońska M. 2013. Wskaźnikowe składniki mineralne w tkance płucnej osób narażonych na pyłowe zanieczyszczenie powietrza w konurbacji katowickiej. Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice.
- Jabłońska M., Janeczek J. 2019. Identification of industrial point sources of airborne dust particles in an urban environment by a combined mineralogical and meteorological analyses: A case study from the Upper Silesian conurbation, Poland. *Atmospheric Pollution Research* 10: 980–988.
- Jamrozy T., Rączka E. 1999. Johann Christian Ruberg: twórca technologii produkcji cynku na ziemiach polskich. Katowice SITH.
- Järup L. 2003. Hazards of heavy metal contamination. *Brit. Med. Bull.* 68: 167–182.
- Jouffroy-Bapicot I., Pulido M., Galop D., Monna F., Ploquin A., Baron S., Petit C., Lavoie M., Beaulieu J-L., de Richard H. 2007. Environmental impact of early palaeometallurgy: pollen and geochemical analysis. *Veg Hist Archaeobot.*, 16: 251–258.
- Kabata-Pendias A., Pendias H. 1999. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Warszawa, PWN, p. 398.
- Kowalska M., Mikulski S.Z., Sidorczuk M. 2018. Cynk Ołów; Zinc Lead Państwowa Służba Geologiczna o Surowcach Mineralnych Polski. Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy. [Polish Geological Institute – National Research Institute.] <https://www.pgi.gov.pl/dokumenty-pig-pib-all/foldery-instytutowe/foldery-surowcowe-2018/6216-folder-cynk-i-olow/file.html>, accessed April 2021.
- Leach D.L., Taylor R.D., Fey D.L., Diehl S.F., Saltus, R.W. 2010. A deposit model for Mississippi Valley-Type lead-zinc ores, chap. A of Mineral deposit models for resource assessment: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010–5070–A, 52 p.
- Lee P-K., Yu S., Chang H.J., Cho H.Y., Kang M-J., Chae B-G. 2016. Lead chromate detected as a source of atmospheric Pb and Cr(VI) pollution. *Scientific Reports* 6:36088, DOI: <https://doi.org/10.1038/srep36088>.
- Lessler M. 1988. Lead and lead poisoning from antiquity to modern times. *The Ohio Journal of Science* 88 (3): 78–84.

- Leś-Rudnicka M. 2002. Dzieje górnictwa węgla kamiennego w Jaworznie 1776–2002. Jaworzno.
- Lis J., Pasieczna A. 1999. Szczegółowa mapa geochemiczna Górnego Śląska 1:25000. Promocyjny arkusz Sławków. Warsaw. Państwowy Instytut Geologiczny [Polish Geological Institute].
- Lis J., Pasieczna A., Karbowska B., Zembrzuski W., Lukaszewski Z. 2003: Thallium in soil and stream sediments of a Zn + Pb mining and smelting area. *Environmental Science & Technology*, 37: 4569–4572.
- Maskall J., Whitehead K., Gee C., Thornton I. 1996. Long-term migration of metals at historical smelting sites. *Applied Geochemistry* 11: 43–51.
- McConnell J.R., Wilson A.I. Stohl A., Arienzo M.M., Chellman N.J., Eckhardt S., Thompson E.M., Pollard A.M., Steffensen J.P. 2018. Lead Pollution Recorded in Greenland ice Indicates European Emissions Tracked Plagues, Wars, and Imperial Expansion During Antiquity. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 115 (22): 5726–5731.
- McDonough W.F., Sun S.-s. 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120: 223–253.
- Merrington G., Alloway B.J. 1994. The transfer and fate of Cd, Cu and Zn from two historic metalliferous mine sites in the UK. *Appl. Geochem.*, 9: 677–687.
- Michaels D., Zoloth S.R., Stern F.B. 1991. Does low-level lead exposure increase risk of death? A mortality study of newspaper printers. *Int J Epidemiol.*, 20 (4): 978–983.
- Migaszewski Z.M., Gałuszka A. 2016. *Geochemia środowiskowa*, PWN, Warsaw.
- Mindat, 2021. <https://www.mindat.org/element/Lead>, accessed April 2021.
- Nriagu J. 1996. A history of global metal pollution. *Science* 272: 223–224.
- Nriagu J.O. 1983. *Lead and Lead Poisoning in Antiquity*. New York: Wiley.
- Pacyna J.M., Pacyna E.G. 2000. Atmospheric emissions of anthropogenic lead in Europe: Improvements, updates, historical data and projections. GKSS Report no. 2000y 31, Geesthacht, Germany.
- Pacyna J.M., Pacyna E.G. 2001. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environmental Reviews* 9: 269–298.
- Patterson C.C., Settle D.M. 1987. Magnitude of lead flux to the atmosphere from volcanoes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51 (3): 675–681.
- PIG-PIB. 2020. Klasyfikacja i wyniki wskaźników nieorganicznych w punktach pomiarowych przeprowadzonych w 2019 roku w sieci krajowej monitoringu wód podziemnych. In: *Rocznik Hydrogeologiczny Państwowej Służby Hydrogeologicznej, Rok hydrologiczny 2019*. Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut

- Badawczy [Polish Geological Institute – National Research Institute] Warsaw, 2020 Table 5.20. <https://www.pgi.gov.pl/psh/materialy-informacyjne-psh/rocznik-hydrogeologiczny-psh/8198-rocznik-hydrogeologiczny-panstwowej-sluzby-hydrogeologicznej-2020/file.html>, accessed April 2021.
- Plachy J. (ed.) et al. 2000. Zinc. Minerals Yearbook 2000. U.S. Geological Survey, p. 861–868.
- Plinius Secundus. Caius (23–79). 1845. K. Pliniusza Starszego Historii naturalnej ksiąg XXXVII. C. Plinii Secundi Historiae naturalis libri XXXVII. Vol. 10 book 34–37. Wydawnictwo Poznań, w księgarni i drukarni J. Łukaszewicza 1845.
- Postawa A., Witczak S. (eds.) 2011. Metale i substancje towarzyszące w wodach przeznaczonych do spożycia w Polsce. Cracow: Akademia Górniczo-Hutnicza im. St Staszka w Krakowie Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, p. 368. ISBN 978-83-88927-22-5.
- Rapp G. 2002. Archaeomineralogy. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, Germany.
- Renberg I., Brannvall M.L., Bindler R., Emteryd O. 2002. Stable lead isotopes and lake sediments—a useful combination for the study of atmospheric lead pollution history. *Sci. Total Environ.* 292: 45–54.
- RMŚ. 2014. 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. nr 2014 poz. 1800. [Regulation of the Minister of Environment of 24 July, 2006 on conditions which should be met at introducing sewage to waters or ground and on substances particularly harmful to the water environment. *Journal of Laws No. 2014 item 1800*].
- Roczna ocena jakości powietrza w województwie śląskim. Raport wojewódzki za rok 2018. [Annual air quality assessment in the Upper Silesia Province. Provincial report for 2018] Główny Inspektorat Ochrony Środowiska (The Main Inspectorate for Environment Protection) Departament Monitoringu Środowiska Regionalny Wydział Monitoringu Środowiska w Katowicach. (Department of Environmental Monitoring Regional Department of Environmental Monitoring in Katowice.) <http://powietrze.gios.gov.pl/pjp/documents/download/104321>, accessed April 2021.
- Rostański A., Cabała J., Słota M. 2015. Tereny metalonośne jako źródło zagrożeń dla środowiska przyrodniczego. In: Wierzbicka M. (Ed.) *Monografia: Ekotoksykologia, rośliny, gleby, metale.*, p. 522–544. Wydawnictwo Uniwersytetu Warszawskiego.
- Rozmus D. 2014. Wczesnośredniowieczne zagłębienie hutnictwa srebra i ołowiu na obszarach obecnego pogranicza Śląska i Małopolski (2 połowa XI–XII/XIII w.). Kraków, p. 353.

- Rozporządzenie Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi z dnia 7 grudnia 2017 r. (Regulation of the Minister of Health on the quality of water intended for human consumption of 7 December 2017) (Journal of Laws 2017 Pos. 2294, part B, Chemical parameters).
- Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 11 października 2019 r. w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego oraz sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych, a także środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dziennik Ustaw Rzeczypospolitej Polskiej Warszawa, dnia 7 listopada 2019 r. Poz. 2147) [Regulation of the Minister of Marine Economy and Inland Navigation from 11 October 2019 on the classification of ecological status, ecological potential, chemical status and the method of classifying the status of surface water bodies as well as environmental quality standards for priority substances (Journal of Laws 2019 Pos. 2147)].
- Sanchez J., Marino N., Vaquero M.C., Ansorena J., Lego Rburu I. 1998. Metal pollution by old lead-zinc mines in Urumea River Valley (Basque country, Spain). *Soil, biota and sediment. Water Air Soil Poll.* 107: 303–319.
- Scheinert M., Kupsch H., Bletz B. 2009. Geochemical investigations of slags from the historical smelting in Freiberg, Erzgebirge (Germany). *Chemie der Erde* 69: 81–90.
- Schwikowski M., Barbante C., Doering T., Gaeggeler H., Boutron C., Schotterer U., Tobler U., Van de Velde K., Ferrari C., Cozzi G., Rosman K., Cescon P. 2004. Post-17th-century changes of European lead emissions recorded in high-altitude Alpine snow and ice. *Environ. Sci. Technol.* 38(4): 957–964.
- Settle DM, Patterson CC. 1980. Lead in albacore: guide to lead pollution in Americans. *Science* 207 (4436): 1167–1176. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.6986654>.
- Sperka J., 2011. Dzieje gospodarcze Górnego Śląska w średniowieczu. In: *Historia Górnego Śląska* (eds. J. Bahlcke, D. Gawrecki, R. Kaczmarek). Dom Współpracy Polsko-Niemieckiej, Gliwice.
- Statista 2021a. Global lead consumption 2013–2020. <https://www.statista.com/statistics/892288/global-lead-consumption/>, accessed April 2021.
- Statista 2021b. Lead reserves worldwide as of 2020. <https://www.statista.com/statistics/273652/global-lead-reserves-by-selected-countries/>, accessed April 2021.
- Storch H., Costa-Cabral M., Hagner C., Feser F., Pacyna J., Pacyna E., Kolb S. 2003. Four decades of gasoline lead emissions and control policies in Europe: a retrospective assessment. *The Science of the Total Environment* 311: 151–176.
- Stos-Gale Z.A., Gale N.H. 1982. The Sources of Mycenaean Silver and Lead, *Journal of Field Archaeology* 9 (4) 467–485. DOI: <https://doi.org/10.1179/009346982791504490>.

- Teper E., Jabłońska M., Janeczek J., Rachwał M., Rogula-Kozłowska W. 2020. Lead speciation in ambient urban air. *Goldschmidt2020 Abstract* 2581.
- Tite M.S., Freestone I., Mason R., Molera J., Vendrell-Saz M., Wood N. 1998. Lead glazes in antiquity—Methods of production and reasons for use. *Archaeometry* 40 (2): 241–260.
- Van der Krogt P. 2010. *Elementology & Elements Multidictionary*. <https://elements.vanderkrogt.net/element.php?sym=pb>, accessed April 2021.
- Verner J.F., Ramsey M.H., Helios-Rybicka E., Jędrzejczyk B. 1996. Heavy metal contamination of soils around a Pb-Zn smelter in Bukowno, Poland. *Applied Geochemistry* 11: 11–16.
- Viets J.G., Leach D.L., Lichte F.E., Hopkins R.T., Gent C.A., Powell J.W. 1996. Paragenetic and minor-and trace-element studies of Mississippi Valley-type ore deposits of the Silesian-Cracow district, Poland. *Prace Inst. Geol.*, 154: 51–71.
- Vitruvius Polio M. 20 BC ? *The Ten Books on Architecture*. Vitruvius. Morris Hicky Morgan. Cambridge: Harvard University Press. London: Humphrey Milford. Oxford University Press. 1914.
- Wani A.L., Ara A., Usmani J.A. 2015. Lead toxicity: a review. *Interdisciplinary toxicology*, 8 (2): 55–64. <https://doi.org/10.1515/intox-2015-0009>.
- Wershaw L.R. 1976. Organic chemistry of lead in natural water systems. In: *Lead in the Environment*. T. G. Lowering (Editor). Geological Survey Professional Paper 957. United States Government Printing Office, Washington: 13–16.
- Witczak S., Kania J., Kmieciak E., 2013. *Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania*. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa.
- Żabiński W., 1960: *Charakterystyka mineralogiczna strefy utlenienia śląsko-krakowskich złóż kruszców cynku i ołowiu*. *Prace Geol.*, nr 1, Wyd. Geol. Warsaw.
- Żabiński W., 1964: *Z badań geochemicznych strefy utlenienia śląsko-krakowskich złóż kruszców cynku i ołowiu*. In: *Z badań mineralizacji utworów triasu w Polsce*. *Prace Geol.*, 19, Wyd. Geol. Warsaw.

JERZY CABAŁA – dr hab., prof. UŚ, geolog, pracuje w Instytucie Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Zainteresowania badawcze: geochemia środowiskowa, zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi, transfer metali do środowisk biotycznych, złoża rud cynku i ołowiu, geologia ekonomiczna oraz historia górnictwa i hutnictwa rud metali. Autor i współautor ponad 70 prac naukowych i monografii opublikowanych m.in. w: “Water, Air, & Soil Pollution”, “Journal of Hazardous Materials”, “Chemical Geology”,

“Journal of Geochemical Exploration”, “Environmental Archaeology”, “Minerals”, “Environmental Science and Pollution Research”, “Environmental Earth Sciences”, “Environmental Monitoring and Assessment”, “Environment Protection Engineering”, “Polish Journal Environmental Studies” i innych.

JANUSZ JANECEK – prof. dr hab., mineralog i geolog, pracuje w Instytucie Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Zajmuje się krystalochemią minerałów, mineralogią środowiska ze szczególnym uwzględnieniem pyłów atmosferycznych oraz geologicznymi aspektami składowania odpadów promieniotwórczych. Autor 113 publikacji naukowych. Przewodniczący Komitetu Nauk Mineralogicznych PAN, przewodniczący Rady Bezpieczeństwa Jądrowego i Ochrony Radiologicznej przy Prezisie Państwowej Agencji Atomistyki.

ANDRZEJ KOWALCZYK – hydrogeolog, nauczyciel akademicki, profesor nauk o Ziemi, w latach 2008–2016 prorektor ds. nauki i współpracy z gospodarką Uniwersytetu Śląskiego, w kadencji 2016–2020 rektor tej uczelni. W kadencji 2016–2020 był przewodniczącym Konferencji Rektorów Uniwersytetów Śląskich. Od 1975 roku zawodowo związany z Uniwersytetem Śląskim. W latach 1986–1991 pracował jako wykładowca w Algierii. Specjalizuje się w zakresie hydrogeologii obszarów zurbanizowanych i uprzemysłowionych, gospodarki wodnej i geologii środowiskowej. Brał udział w międzynarodowych projektach badawczych, m.in. w ramach programów ramowych Unii Europejskiej, a także w kilkunastu projektach badawczych Komitetu Badań Naukowych oraz Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Jest autorem i współautorem ponad 110 artykułów w czasopismach naukowych krajowych oraz o zasięgu międzynarodowym, jest także redaktorem i współredaktorem 6 pozycji książkowych. Członek m.in.: Polskiego Komitetu Narodowego Międzynarodowej Asocjacji Hydrogeologów, International Mine Water Association, International Association of Hydrogeologists oraz Stowarzyszenia Hydrogeologów Polskich. Powoływany w skład organów doradczych i naukowych. Jest wiceprzewodniczącym Komisji Dokumentacji Hydrogeologicznych przy Ministrze Klimatu i Środowiska.