

Piotr Chojnacki

Wrocław dn. 6 czerwca 2005 roku

# **Geochemia Ołowiu**

Piotr Chojnacki

Astronomowie uważają, że dzieje Wszechświata zaczęły się od punktu w nieskończenie wielkiej temperaturze, gęstości i ciśnieniu. Punkt ten zaczął się gwałtownie rozszerzać. Po obniżeniu temperatury energia mogła przekształcić się w cząstki atomu, takie jak protony, neutrony i elektrony. Po kilku minutach, kiedy temperatura spadła jeszcze bardziej, cząstki zaczęły się łączyć tworząc jądra atomu, w szczególności jądra helu. Zajęło kilkaset tysięcy lat, zanim jądra atomowe i elektrony były w stanie się połączyć i stworzyć atomy. Protony połączyły się z elektronami tworząc wodór, zaś jądra helu stworzyły hel. Wydarzenie, które to zapoczątkowało i dzięki któremu powstał Wszechświat, zostało nazwane Wielkim Wybuchem. Wodór i hel są do tej pory najczęściej występującymi pierwiastkami we wszechświecie. Wodór jest głównym „paliwem”, które gwiazdy „spalają” dla wytworzenia energii, która pozwala im świecić. Wszechświat w dalszym ciągu rozszerza się i stygnie. Znacznie później, prawdopodobnie po 2 000 milionów lat, chmury wodoru i helu zaczęły się zapadać pod wpływem grawitacji i tworzyć pierwsze gwiazdy i galaktyki. Od tej pory trwa formowanie się gwiazd i galaktyk, tworząc wszechświat taki, jaki istnieje obecnie. Galaktyki oddalają się coraz bardziej od siebie w miarę ekspansji Wszechświata. Nikt nie wie, jak wielki jest obecnie Wszechświat i czy ma on jakieś granice. Rozpościera się on dalej niż można dostrzec przez najpotężniejsze teleskopy. Jaki będzie dalszy los Wszechświata? Jedną hipotezę głosi, że jego eksplozja będzie ulegać stopniowemu spowolnieniu, aż w końcu zacznie się kurczyć. W końcu Wszechświat zapadnie się z powrotem do jednego punktu, od którego kiedyś zacznie się następny Wielki Wybuch. W myśl tej hipotezy dzieje Wszechświata to powtarzające się okresy jego rozszerzania i kurczenia się. Astronomia nie znalazła jednak dotąd dowodu na zmniejszanie się prędkości ekspansji Wszechświata. Być może będzie się rozszerzał bez końca, zmniejszając stopniowo swą gęstość, dopóki nie wypalą się wszystkie gwiazdy i nie zapanuje wieczna ciemność.

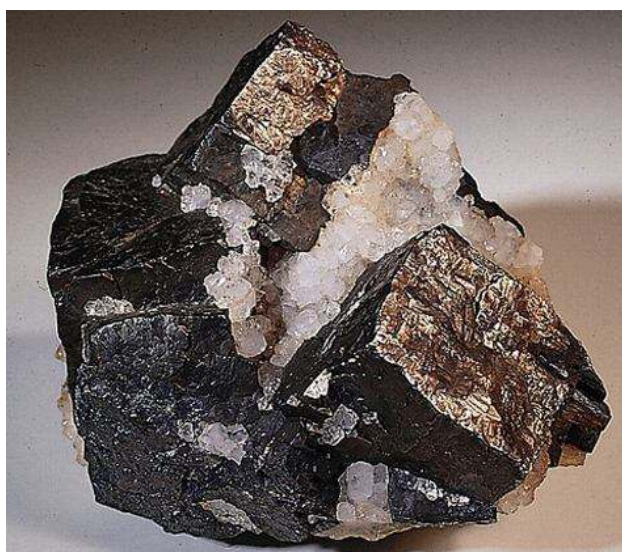
Wielki Wybuch zapoczątkował długi łańcuch wydarzeń, w tym, również powstanie Ziemi. Skorupę ziemską tworzą skały, które składają się z minerałów. Mineral to naturalny elementarny składnik skorupy ziemskiej o stałym składzie chemicznym i stałych właściwościach fizycznych oraz jednorodnej budowie. Niektóre minerały są równocześnie pierwiastkami – złoto, platyna, srebro, siarka, żelazo, miedź, nikiel. Minerały skałotwórcze (kwarc, dolomit, kalcyt, minerały ilaste – uwodnione tlenki krzemu i gliny, skalenia – glinokrzemiany i krzemiany potasu, żelaza, magnezu, miki, pirokseny i amfibole – krzemian żelaza, magnezu..., oliwin – krzemiany żelaza i magnezu) – mają duży udział w budowie skał. Z gospodarczego punktu widzenia ważne są minerały złożowe, które stanowią surowiec do produkcji różnorodnych wyrobów. Duże ilości takich minerałów to złoża minerałów. Należą do nich: rudy żelaza (piryt, limonit, magnetyt, hematyt), rudy aluminium (boksyty), rudy cynku i ołowiu (galena, blenda cynkowa), kruszce metali kolorowych (miedzi), kruszce metali szlachetnych (złota, platyny, srebra), kamienie szlachetne (diamenty, szmaragdy). Większość minerałów ma budowę krystaliczną, jednak niektóre są ciałami bezpostaciowymi np. bursztyn, asfalt czy wosk ziemny. Skład chemiczny i budowa fizyczna wpływają na właściwości fizyczne minerału, jego barwę, połysk, przezroczystość, twardość, łupliwość, gęstość – odporność na niszczenie mechaniczne i chemiczne. Powstają one w procesie krystalizacji ze stopów krzemianowych – magmy i roztworów nasyconych, w wyniku procesów wietrzenia chemicznego i w procesach metamorfozy.

Jednym z pierwiastków, który chciałbym dokładniej opisać jest Ołów. W meteorytach ołów przejawia skłonności chalkofilne, o czym świadczy stosunkowo wysoki jego udział w składzie troilitu, wyraźnie wyższy niż w metalicznej fazie meteorytów czy w

chondrytach (z wyjątkiem chondrytów węglistych). Skorupa ziemna jest wyraźnie wzbogacona w ołów w stosunku do wewnętrznych stref Ziemi, bowiem ołów wykazuje zdecydowaną skłonność nagromadzania się w późniejszych etapach deferencjacji magmy, w czym upodabnia się do potasu. Z potasem wiąże go stosunki diadochii, wynikające ze zbliżonych rozmiarów promieni jonowych –  $Pb^{2+}$  (1,28 Å),  $K^+$  (1,42 Å), co umożliwia wchodzenie ołowiu do skałotwórczych minerałów potasu – skaleni potasowych i biotytów – jako domieszki endokryptnej – co prawda w stopniu bardzo ograniczonym, gdyż przeciętnie w ilości około 0,003%. Ograniczenie to jest skutkiem silnej czynnej polaryzacji właściwej jonowi  $Pb^{2+}$ . W skałach magmowych ołów jest, więc typowym pierwiastkiem rozproszonym.

Możliwości wydzielania się ołowiu w postaci własnych minerałów związane są z okresem pomagmowym, a zwłaszcza z etapem hydrotermalnym. Ogółem znamy ponad 130 minerałów ołowiu, lecz tylko nieliczne z nich mają znaczenie z geochemicznego i gospodarczego punktu widzenia. Ołów przejawia skłonności sulfofilne, przy czym jedynym ważnym minerałem ołowiu jest jego prosty siarczek – *galenit*  $PbS$ . Występuje on zwykle wspólnie z główną rudą cynku *sfalerytem* –  $ZnS$ , co prowadzi do wspólnych złóż ołowiu i cynku. Obok galenitu znamy około 60 różnych złożonych siarczków, w skład których wchodzi ołów, jak *jamesonit*  $Pb_4FeSb_6S_{14}$ , *boulangeryt*  $Pb_5Sb_4S_{11}$ , *jordanit*  $Pb_5As_2S_8$ , *burnonit*  $PbCuSb_3$ , są one jednak rzadsze i nie mają większego znaczenia gospodarczego.

**Galenit**  $PbS$  (poniżej na zdjęciu):



Galena (galenit) jest najważniejszą rudą ołowiu i srebra. W latach dwudziestych XX wieku kryształy galeny wykorzystywano w tzw. detektorowych odbiornikach radiowych. Wraz z minerałami cynku (sfalerytem, smitsonitem). Tworzy złoża rud cynku i ołowiu, m.in. w USA, Kanadzie, Meksyku, Rosji, Peru. W Polsce złoża tego typu są od wieków eksploatowane na Górnym Śląsku (okolice Olkusza, Zawiercia, Bytomia). Od XVI wieku galenę wydobywano także w Górach Świętokrzyskich. Galena występuje także na Dolnym Śląsku i w Tatrach.



Krystalizuje w układzie regularnym. Często tworzy kryształy o pokroju sześciianów, odznaczające się bardzo dobrą łupliwością w płaszczyznach równoległych do ścian sześciangu. Barwa ołowianoszara, często z odcieniem srebrzystym, połysk metaliczny. Teoretycznie zawiera 86,6% Pb, z reguły domieszki Ag, zwykle w granicach 0,01 – 0,3%, czasami prawie 1%, wyjątkowo 3%. Ponadto domieszki Zn, Fe, Cu, Sb, Se, Bi. Najprostszy i najważniejszy minerał ołowiu, stanowiący główne źródło tego metalu. Najczęściej pochodzenia hydrotermalnego, czasami kontaktowo-metasomatycznego, niekiedy osadowego.

Przy wietrzeniu złóż kruszców galenit utlenia się do  $\text{PbSO}_4$ , który krystalizuje jako anglezyt.

**Anglezyt  $\text{PbSO}_4$**  (poniżej na zdjęciu):



Krystalizuje w układzie rombowym. Bezbarwny i przezroczysty, niekiedy nieznacznie zabarwiony i tylko przeświecający. Połysk diamentowy lub tłusty. Teoretycznie zawiera 68,3% Pb, zwykle chemicznie czysty, niekiedy domieszki Ba, skrajnie, w odmianie zwanej weisbachitem, dochodzące do 5 – 7%. Powstaje przez utlenienie galenitu, stąd typowy dla

strefy utlenienia złóż kruszców ołowiu. Niekiedy wykorzystywany jako ruda ołowiu, chociaż jest mniej pospolity niż cerusyt.

W przypadku obecności jonu węglanowego może powstać węglan cerusyt.

**Cerusyt  $PbCO_3$**  (poniżej na zdjęciu):



$PbCO_3$  krystalizuje w układzie rombowym. Bezbarwny, biały, niekiedy zabarwiony na żółto lub brunatno. Przezroczysty lub przeświecający. Teoretycznie zawiera 77,5% Pb, na ogół chemicznie czysty, z drobnymi domieszkami Sr, Ca, Zn. Typowy minerał strefy utlenionej złóż galenitu, niekiedy gromadzi się w większych masach, stając się lokalnie ważną rudą ołowiu. Jako swego rodzaju ciekawostkę warto dodać, że w starożytnym Egipcie był on używany jako puder kosmetyczny.

W pewnych przypadkach, gdy przy wietrzeniu zostaną uruchomione inne aniony, ołów może się z nimi wiązać w szereg różnych minerałów, zwykle o różnorodnych zabarwieniach. Należą do nich: *piromorfit*  $Pb_5(PO_4)_3Cl$ , *mimetezyt* (mimetyt)  $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ , *wanadynit*  $Pb_5(VO_4)_3Cl$ , *fosgenit*  $Pb_2(CO_3)Cl$ , *wulfenit*  $PbMoO_4$ , *krokoit*  $PbCrO_4$ .

**Piromorfit  $Pb_5(PO_4)_3Cl$**  (poniżej na zdjęciach):





$Pb_5(PO_4)_3Cl$  krystalizuje w układzie heksagonalnym. Barwa najczęściej zielona w różnych odcieniach, też żółta lub brunatna, połysk diamentowy lub tłusty. Domieszki Ca i As. Występuje w strefie utlenienia złóż kruszców ołowiu. Jako ruda ołowiu wykorzystywany rzadko i tylko lokalnie.

### **Występowanie (skały)**

Ołów rozproszony w skałach magmowych, a niewątpliwie również pewna część ołowiu obecnego w złożach, jest przy wietrzeniu uruchamiany i następnie wychwytywany przez minerały ilaste oraz wodorotlenki żelaza i manganu. Główna część ołowiu strefy hipergenicnej przypada na skały ilaste, mające wyższe zawartości ołowiu niż piaskowce i skały węglanowe. Szczególnie dużą zawartość ołowiu obserwujemy w głębokomorskich osadach ilastych (tabela), a kongregacje manganowe z tych osadów zawierają setne, a nawet dziesiąte procentu ołowiu. Sulfofilne skłonności ołowiu powodują, że pewne jego koncentracje stwierdzamy w osadach morskich tworzących się w warunkach silnie redukujących (facja siarkowodorowa), a więc w łupkach miedzionośnych oraz niektórych skałach węglanowych.

Ołów stwierdzony został w wielu organizmach. Glony morskie i niższe morskie zwierzęta koncentrują go wielokrotnie w stosunku do zawartości ołowiu w samej wodzie morskiej. Również wykryto go w roślinach lądowych, zwłaszcza w niektórych nasionach (popiół ich może zawierać 2 – 3% Pb). Niewiele niższe zawartości ołowiu (do 1% Pb) są w popiołach węgla.

Przedstawiony powyżej zarys geochemii ołowiu dotyczy głównej jego części obecnej na Ziemi, zwanej ołowiem zwyczajnym. Obok niej obecny jest również ołów radiogeniczny, czyli powstały z przemiany promieniotwórczej uranu i toru i nagromadzający się w zawierających je minerałach. Jest on przeto związany geochemicznie z uranem i torem tak długo, jak długo znajduje się w minerałach urano- i toro-nośnych.

Ołów w meteorytach i środowiskach ziemskich

| Środowisko                    | Pb w 10 <sup>-4</sup> % wag. (średnio) |
|-------------------------------|--|
| Meteoryty metaliczne          | 0,02 – 0,4                             |
| Troilit z meteorytów          | 1 – 8                                  |
| Chondryty zwyczajne           | 0,2                                    |
| Chondryty węgliste            | 1 – 5                                  |
| Skorupa ziemska kontynentalna | 16                                     |
| Skorupa ziemska podoceaniczna | 5                                      |
| Skąły magmowe:                | 0,1                                    |
| <i>ultrazasadowe</i>          | 8 - 7 - - 7 -                          |
| <i>zasadowe</i>               | 15                                     |
| <i>pośrednie</i>              | 20                                     |
| <i>kwaśne</i>                 |  |
| Skąły osadowe:                | 20                                     |
| <i>ilaste</i>                 | 7                                      |
| <i>piaszczyste</i>            | 9                                      |
| <i>wapniste</i>               | 80                                     |
| Osady głębokomorskie ilaste   | 9                                      |
| Osady głębokomorskie wapniste | 3·10 <sup>-5</sup>                     |
| Woda morska                   | 3·10 <sup>-3</sup>                     |
| Woda rzeczna                  |  |

Dlatego też w skałach magmowych ołów radiogeniczny skupiony jest w innych minerałach niż ołów zwyczajny, a szczególnie – w *cyrkonie, ortycie, monacycie, tytanie*.

Niemale ilości ołowiu radiogenicznego obecne są we własnych minerałach uranu i toru, a zwłaszcza w *uraninie* i *blendzie smolistej*.

Po zwiertzeniu skał magmowych ołów radiogeniczny może wędrować wraz z odpornymi na wietrzenie minerałami uranu i toru (*cyrkon*, *monacyt*), ulegając w ten sposób oddzieleniu od ołowiu zwyczajnego. Na ogół jednak, zwłaszcza w przypadku własnych minerałów uranu lub toru, wietrzenie i inne wtórne przemiany, którym ulegają te minerały, uwalniają z nich ołów radiogeniczny. W ten sposób włącza się on w obieg ołowiu zwyczajnego na Ziemi, zwiększając jego ilość i przyczyniając się do zmiany jego stosunków izotopowych.

Ołów ma 4 trwałe izotopy:  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  i  $^{208}\text{Pb}$ . Trzy ostatnie powstają ustawnie na Ziemi, gdyż są produktami przemian promieniotwórczych, a mianowicie:

|  |
|--|
| $^{206}\text{Pb}$ powstaje z $^{238}\text{U}$  |
| $^{207}\text{Pb}$ powstaje z $^{235}\text{U}$  |
| $^{208}\text{Pb}$ powstaje z $^{232}\text{Th}$ |

Ołów radiogeniczny składa się wyłącznie z izotopów  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  i  $^{208}\text{Pb}$ . Stosunki izotopowe tego ołowiu przesądzone są w zasadzie przez stosunek U/Th w mineralu zawierającym ołów radiogeniczny oraz przez czas trwania przemiany promieniotwórczej, który możemy niejedenkrotnie utożsamiać z wiekiem minerału.

Ołów zwyczajny składa się ze wszystkich czterech trwałych izotopów ołowiu. Badania nad składem izotopowym tego ołowiu, a zwłaszcza nad składem izotopowym w galenicie, wykazały dużą zmienność tego składu przy ogólnej tendencji wzrostu ilości izotopów  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  i  $^{208}\text{Pb}$  w składzie izotopowym galenitów o coraz to młodszym wieku geologicznym. Tendencja ta jest następstwem ustawicznego dołączania się do ołowiu zwyczajnego izotopów  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  i  $^{208}\text{Pb}$  radiogenicznego pochodzenia.

W ogólnym zatem zarysie skład izotopowy ołowiu zwyczajnego na Ziemi zmienia się konsekwentnie w skali czasu, wzbogacając się w izotopy radiogeniczne. Znajduje to swe odbicie w składzie izotopowym ołowiu w minerałach tworzących się w różnych okresach geologicznych. Oczywiście wiele ubocznych czynników zakłóca ten prawidłowy obraz. Między innymi należy wziąć pod uwagę, że procesy powstawania różnych minerałów ołowiu połączone są z jego wędrówką, głównie w roztworach hydrotermalnych. W czasie tej wędrówki ołów ten może zostać „zanieczyszczony” ołowiem pochodzącym ze środowiska, przez które odbywa się wędrówka. Szczególny wpływ na skład ołowiu ma dodatek ołowiu radiogenicznego pochodzący np. z pobliskich złóż uranu. Dlatego też skład izotopowy ołowiu w określonych jego minerałach odbiega nieraz znacznie od składu „idealnego”, jakiego należałoby oczekiwać w myśl ogólnej prawidłowości zmiany składu izotopowego ołowiu



skorupy ziemskiej w skali czasu. Taki odbiegający od „normy” ołów przyjęto nazywać ołowiem anormalnym, w odróżnieniu od ołowiu normalnego.

### **Występowanie (woda)**

Naturalna zawartość ołowiu w wodach jest niska, ponieważ większość związków tego metalu (węglany, siarczany, fosforany) trudno rozpuszcza się w wodzie, zwłaszcza przy odczynie zbliżonym do obojętnego. Ze względu na powszechne zanieczyszczenie wód powierzchniowych ołowiem, wartości stężeń naturalnych są trudne do ustalenia. Przyjmuje się, że dla wód morskich wynoszą one 0,01 – 0,06  $\mu\text{g/l}$  dla rzecznych – 0,2  $\mu\text{g/l}$ .

### **Występowanie (gleby)**

Ze względu na słabą migrację ołowiu naturalne jego rozmieszczenie w profilu glebowym odzwierciedla zawartość w skałach macierzystych i służy często jako wskaźnik do prospekcji geochemicznej. Jednak występowanie ołowiu w powierzchniowych poziomach gleb związane jest w dużym stopniu z wpływem czynników antropogenicznych i jest z reguły zawyżone w stosunku do naturalnej jego zawartości. W niezanieczyszczonych glebach Polski jest go około 4-krotnie więcej niż w skałach podłoża

Zawartości naturalne określane dla ołowiu są na ogół zawyżone ze względu na ogólne i wieloletnie oddziaływanie zanieczyszczeń. Niemniej dane dla różnych krajów wykazują, że, w większości przypadków, gleby nie objęte bezpośrednim wpływem zanieczyszczeń nie mają dużego nagromadzenia ołowiu. Podawane są różne wartości, jako „tło geochemiczne” dla ołowiu w glebach i mieszczą się one na ogół w przedziale 25-40 ppm. Średnia naturalna zawartość ołowiu dla gleb Polski wynosi 18 ppm, a dla gleb Alaski 12 ppm. Można przyjąć, zatem, że dla większości gleb naturalna zawartość tego metalu nie powinna zbyt często przekraczać 20 ppm. Takim wartościom odpowiada występowanie ołowiu w glebach Polski z obszarów nie zanieczyszczonych.

Rozmieszczenie ołowiu w różnych typach gleb jest raczej zbliżone, zaznacza się natomiast różnica pomiędzy grupami gatunkowymi, a mianowicie średnia geometryczna zawartość w glebach lekkich wynosi 16, a w glebach ciężkich (gliniastych) – 21 ppm.

Zachowanie się ołowiu w glebach, zwłaszcza pochodzącego ze źródeł antropogenicznych, jest przedmiotem obszernych badań, których podstawowym celem jest określenie jego fitoprzyzwajalności, migracji do wód gruntowych, toksyczności dla organizmów glebowych.

Na ogół ołów jest mało ruchliwy w warunkach glebowych, a jego stężenie w roztworze glebowym waha się od 0,1 do 10  $\mu\text{g/l}$ . Ołów rzadko występuje w roztworze w postaci kationu  $\text{Pb}^{2+}$ , tworzy natomiast jony kompleksowe, jak np.  $\text{PbOH}^+$  i  $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ , które w znacznym stopniu regulują procesy sorpcji i desorpcji. Jest on silnie wiązany przez większość komponentów glebowych, a szczególnie przez konkrecje Fe i Mn. Sorbowany jest także przez minerały ilaste, wodorotlenki Fe i Al oraz przez substancję organiczną. Wytrącenie ołowiu w postaci węglanów i fosforanów jest istotnym procesem decydującym o

jego unieruchamianiu w glebach przy  $\text{pH} > 6,5$ . Szczególnie jest on koncentrowany w fosforanowych minerałach glebowych, w których może nagromadzać się do około 30%  $\text{PbO}$ .

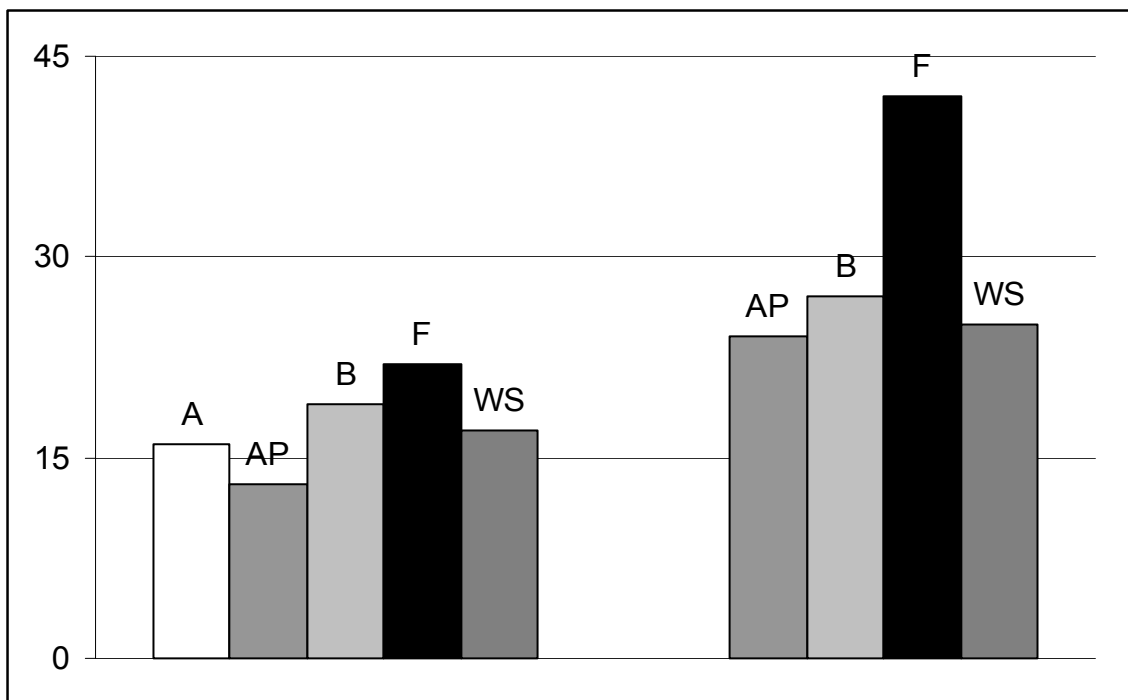
Ołów w powierzchniowych poziomach gleb różnych krajów (ppm s.m.)

| <b>Rodzaj lub typ gleby</b> | <b>Kraj</b>       | <b>Zakres</b> |
|-----------------------------|-------------------|---------------|
| Piaszczyste (bielice)       | Czechy i Słowacja | 32 - 35       |
|                             | Kanada            | 2,5 - 47,5    |
|                             | Polska            | 8,5 - 23,5    |
|                             | Rumunia           | 5 - 41        |
| Pyłowe                      | Polska            | 14 - 32       |
|                             | Stany Zjedn.      | 10 - 30       |
| Gliniaste                   | Czad              | 20 - 45       |
|                             | Kanada            | 1,5 - 50      |
|                             | Polska            | 13 - 52       |
|                             | Rumunia           | 14 - 33       |
| Aluwialne                   | Australia         | 16 - 22       |
|                             | W. Brytania       | 24 - 96       |
|                             | Madagaskar        | 19 - 47       |
|                             | Polska            | 13 - 49       |
| Rędziny                     | Chiny             | 17 - 280      |
|                             | Irlandia          | 25 - 45       |
|                             | Polska            | 17 - 46       |
| Brunatne                    | Australia         | 13 - 31       |
|                             | W. Brytania       | 20 - 50       |
|                             | Czechy i Słowacja | 40 - 49       |
| Czarnoziemny                | Polska            | 19 - 29       |
| Organiczne                  | Dania             | 43 - 176      |
|                             | W. Brytania       | 26 - 142      |
|                             | Kanada            | 1,5 - 50      |
|                             | Polska            | 18 - 85       |
| Leśne                       | Ukraina           | 10 - 56       |
|                             | Stany Zjedn.      | 10 - 50       |

Średnia zawartość ołowiu w powierzchniowych poziomach gleb wybranych typów w Polsce i w krajach sąsiednich.

Gleby:

- A – bielcowe,
- AP – płowe,
- B – brunatne,
- F – mady,
- WS – wszystkie gleby



W glebach kwaśnych natomiast dominują formy ołowiu w związkach organicznych, które mogą zarówno zwiększać, jak i obniżyć jego migrację. Ruchliwe formy ołowiu w glebach kwaśnych występują głównie jako kationy  $Pb^{2+}$  i  $PbHCO_3^+$  oraz kompleksy organiczne. W glebach alkalicznych natomiast dominują:  $PbOH^+$  i  $Pb(CO_3)_2^{2-}$ .

### Złoża rud cynku i ołowiu

Wspólne najczęściej występowanie rud obu tych metali, ich siarczków: sfalerytu (ubocznie też wurcytu) oraz galenitu jest przyczyną istnienia wspólnych złóż rud cynku i ołowiu, co uzasadnia łączne ich omówienie. Złoża te powstają przede wszystkim w procesach pomagmowych, w różnych zakresach temperatur. Wyróżnić możemy: złoża skarnowe, hydrotermalne wysokich temperatur, metasomatyczne.

**Złóża skarnowe** występują w skałach osadowych, głównie w skałach węglanowych. Znane są ze wschodnich rejonów Rosji, Meksyku, Stanów Zjednoczonych. Ich znaczenie jako źródła obu metali, a zwłaszcza ołowiu jest niewielkie.

**Złóża hydrotermalne** wysokich temperatur (katatermalne) występują w skałach krzemianowych (kwarcyty, łupki, gnejsy). Obok sfalerytu bogatego w domieszkę żelaza i galenitu pojawiają się w nich inne siarczki: *chalkopiryt*, *piryt*, *arsenopiryt*, czasem *molibdenit*. Złóża te wyróżniają się pokaźniejszymi zawartościami złota i srebra. Niektóre z nich są bardzo duże, jak złóże Broken Hill w Australii, Sullivan w Kanadzie, Suwinko w Rosji.

**Złóża metasomatyczne** występują w wapieniach i dolomitach. Jest to niewątpliwie najważniejsza kategoria złóż cynku i ołowiu. Zaznaczają się tu dwie grupy złóż: mezotermalne i teletermalne.

*Złóża mezotermalne* charakteryzują się tym, że galenit jest w nich często srebronośny, i że często zawierają ubocznie złoto. Wiele z tych złóż ma pokaźne rozmiary i kryje znaczne zasoby rud, rzędu 10 do 15 mln ton. Do większych złóż tej grupy należą m.in. złóża Leadville w Kolorado (USA), Broken Hill w północnej Rodezji, złóża rejonu nerczyńskiego na Zabajkalu (Rosja).

*Złóża teletermalne* (niskotemperaturowe) charakteryzują się tym, że okruszczenie związane jest zwykle z pewnymi warstwami i samo ma postać warstw lub pokładów. Ten sposób występowania złóż, jak też brak powiązania z konkretną intruzją magmową (reguła złóż teletermalnych) są przyczyną sporów na temat ich genezy, gdyż część uczonych uważa, że nie są to złóża hydrotermalne, lecz osadowe. Spór ten dotyczy też naszych złóż okręgu śląsko-krakowskiego, należących do tych właśnie kategorii. W światowym wydobyciu ołowiu i cynku grupa ta ma szczególne znaczenie, gdyż należą tu złóża zaliczane do największych na świecie, jak główne złóża Stanów Zjednoczonych – okręg Tri-State (Missouri, Oklahoma, Kansas), dostarczające przede wszystkim cynku oraz okręg południowo-wschodni Missouri, dostarczający ołów, a w Europie polskie złóża okręgu śląsko-krakowskiego. Złóża te występują w dolomitach środkowego triasu (wapień muszlowy) w rejonie Bytomia, Chrzanowa, Olkusza, i Zawiercia. Kruszcze cynku (*sfaleryt*, *blenda skorupowa*, *wurcyt*) przeważają w niższych poziomach, w wyższych pojawia się obficie galenit. Kruszcem cynku i ołowiu towarzyszą siarczki żelaza (*markasyt*, *piryt*), a sporadycznie pojawiają się złożone siarczki z grupy siarkosoli, zwłaszcza *jordanit*  $Pb_5As_2S_8$ . W strefie wietrzenia, znacznie rozwiniętej, występują *galmany*. Początkowo złóża były eksploatowane ze względu na ołów (rejon Tarnowskich Gór i Olkusza), później zaczęto wydobywanie rud cynkowych, głównie w rejonie Bytomia. Oprócz cynku i ołowiu złóża dostarczają ubocznie srebra, które stanowi domieszkę w galenicie (średnio około 0,02%, maksymalnie 0,15%) oraz kadmu, obecnego w siarczkiach i węglanach cynku (średnio 0,45%, maksymalnie 1,5%).

## Otrzymywanie

Do przemysłowego otrzymywania ołowiu wykorzystuje się prawie wyłącznie galenę. Stosuje się tu głównie „metodę prażenia i redukcji”, rzadziej „metodę prażenia i reakcji”. W pierwszej metodzie przedmuchuje się powietrze przez mieszaninę galeny z wapieniem i krzemionką w temperaturze czerwonego żaru, przy czym siarczek ołowiu przekształca się w tlenek. Powstający częściowo podczas prażenia siarczan ołowiu przechodzi pod działaniem krzemionki w krzemian ołowiu. Domieszka wapienia ułatwia utlenienie  $PbS$  do  $PbO$  i działa

spulchniająco. Otrzymaną w przedmuchiwaniu mieszaninę PbO i PbSiO<sub>3</sub> nie jest redukowany bezpośrednio przez CO, lecz proces ten przebiega z udziałem powstającego z wapienia CaO, wiążącego wydzielony SiO<sub>2</sub> z utworzeniem siarczanu wapnia.

W metodzie prażenia i reakcji galenę ogrzewa się w średnich temperaturach (500 - 600°C) w obecności powietrza, powodując jej tylko częściowe przekształcenie w PbO lub PbSO<sub>4</sub> (prażenie). Następną operacją: „reakcja” polega na dalszym prażeniu bez dostępu powietrza, przy czym PbO i PbSO<sub>4</sub> reagują z obecnym jeszcze PbS, w wyniku czego powstaje metaliczny ołów.

### **Zastosowanie i zanieczyszczenie**

Ołów znany jest od 5000-4000 lat p.n.e. Pierwsze ślady jego stosowania znaleziono w starożytnym Egipcie, Chinach i na Kaukazie. Od 3000 lat p.n.e. datuje się górnictwo ołowiu w rejonie Morza Śródziemnego. W czasach rzymskich znajdował duże zastosowanie w produkcji naczyń i przy budowie akweduktów. Współczesny okres (a zwłaszcza koniec średniowiecza) zapotrzebowanie na ołów wiąże się z jego zastosowaniem przy produkcji czcionek drukarskich oraz amunicji. Obecnie ołów jest wykorzystywany w wielu gałęziach przemysłu. Duże zużycie przypada na produkcję akumulatorów i środków antykorozyjnych oraz kabli elektrycznych. W większości krajów ołów dodawany był w dużych ilościach do barwników. Używany jest do osłon przed promieniowaniem jonizującym i jako dodatek do stopów oraz w produkcji ceramiki kolorowej i szkła kryształowego.

Znacząca emisja ołowiu pochodzi z hutnictwa i odlewnictwa metali kolorowych. Lokalnie także spalanie węgla w dużych zakładach energetycznych może zwiększyć opad tego metalu na powierzchnię ziemi.

Zasięg zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego jest wprawdzie globalny, ale zawsze następuje najsilniejsze skażenie w rejonie bezpośredniego oddziaływania źródeł zanieczyszczeń. Na takich obszarach wszystkie komponenty środowiska przyrodniczego, gleba, woda, świat roślinny i zwierzęcy zawierają podwyższone ilości ołowiu.

Stosowany dawniej ołów w stopach używanych do produkcji naczyń kuchennych oraz rur wodociągowych był bezpośrednią przyczyną zatruć. Obecnie nie istnieje już takie zagrożenie. Współczesnym problemem jest natomiast wdychanie gazów spalinowych, spalinowych, których ołów w postaci organicznej jest łatwo przyswajalny.

### **Wykorzystana literatura:**

Antoni Polański  
„Geochemia i surowce mineralne”  
Wydawnictwa geologiczne Warszawa 1974

A. Polański, K. Smulikowski  
„Geochemia”  
Wydawnictwa geologiczne Warszawa 1969

Alina Kabata-Pendias, Henryk Pendias  
„Biogeochemia pierwiastków śladowych”  
Wydawnictwo naukowe PWN Warszawa 1999

### **Zamieszczone zdjęcia pochodzą z internetowych galerii:**

Surowce i minerały  
<http://www.gm3.wirtualnyotwock.com.pl/surowce/kuba.htm>

Amethyst Galleries' Mineral Gallery  
<http://mineral.galleries.com>

Galeria GeoCentrum  
<http://www.geocentrum.pl>

General directorate of mineral research & exploration:  
<http://www.mta.gov.tr/mineraller/piromorfit.asp>  
[http://www.mta.gov.tr/muze/mineraloji/min\\_p.asp](http://www.mta.gov.tr/muze/mineraloji/min_p.asp)