



**Referat wygłoszony w dniu 21 lutego 2024r. na posiedzeniu
Komisji Nauk Geologicznych PAN Oddział w Krakowie**

Polska Akademia Nauk
Oddział w Krakowie
Komisja Nauk Geologicznych

Dr hab. inż. Karolina Lewińska, prof. UAM

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Wydział Nauk Geograficznych i Geologicznych
Zakład Teledetekcji Środowiskowej i Gleboznawstwa
ul. Bogumiła Krygowskiego 10, 61-680 Poznań
e-mail: karolina.lewinska@amu.edu.pl
ORCID: 0000-0002-9630-4855

**Występowanie i rozpuszczalność antymonu w glebach
południowo-zachodniej Polski**

Antymon (Sb) to metaloid należący do V grupy układu okresowego pierwiastków, obecny w ponad 100. różnych minerałach. Ze względu na swoje właściwości jest szeroko stosowany w przemyśle, m.in. nadaje stopom twardość i odporność na korozję, zmniejsza palność materiałów, zwłaszcza wytworzonych z tworzyw sztucznych, np. PET. Nie można pominąć jego wykorzystania jako dodatku w produkcji amunicji czy paneli fotowoltaicznych (dodatek do szkła). Uznawany jest za jeden z krytycznych surowców dla gospodarki europejskiej, o dużym znaczeniu gospodarczym i wysokim ryzyku związanym z jego dostawami (Latunussa et al., 2016, Seal et al., 2017). Stąd też, jego podwyższone koncentracje w glebach spotykane są w rejonach współczesnej i dawnej eksploatacji rud samego antymonu, a także eksploatacji i przetwórstwa rud arsenu, cynku i ołowiu oraz miedzi (Clemente 2013, Kabata-Pendias 2010). W literaturze podnosi się problem występowania wysokich stężeń antymonu w glebach na terenie strzelnic wojskowych, a także w sąsiedztwie składowisk odpadów oraz spalarni odpadów (Wilson i in. 2010; Lewińska i in. 2017; Földi i in. 2018). Toksyczność i szkodliwość działania antymonu nie jest dobrze poznana, jednak wiadomo, iż prowadzi do zaburzeń żołądkowo-jelitowych, uszkodzenia serca i wątroby, a wdychanie jego związków może prowadzić do nowotworów płuc (WHO, 2003). Amerykański Departamentu Zdrowia w swoim raporcie z 2018 roku wskazał, że choć badania na zwierzętach potwierdziły rakotwórcze działanie trójtlenku antymonu, to badania przeprowadzone wśród osób narażonych na oddziaływanie antymonu i jego związków, nie były wystarczające do oceny zależności między występowaniem nowotworów a ekspozycją na związki antymonu (NTP, 2018).

Antymon jest dobrze wiązany przez tlenki i wodorotlenki żelaza i manganu (Burton et al., 2019). W warunkach redukcyjnych następuje jego uruchomienie, jednak formy zredukowane mogą być stosunkowo szybko resorbowane przez związki żelaza lub np. siarczki (Hockmann et al., 2014; Lewińska et al., 2019; Caplette et al., 2022). Natomiast w obecności materii organicznej jego zachowanie jest trudne do przewidzenia. Dodatek ustabilizowanych materiałów organicznych może powodować immobilizację Sb (Besold et al., 2019), ale już obecność rozpuszczalnego węgla organicznego (DOC) oraz niskocząsteczkowych kwasów organicznych jego uruchomienie (Grob et al., 2018). Zredukowane formy antymonu (Sb III) są bardziej toksyczne niż formy utlenione i ich rozprzestrzenienie w środowisku stanowi poważne zagrożenie dla zdrowia, zwłaszcza, że w pewnych warunkach antymon może wykazywać sporą bioprzyswajalność (Wilson i in. 2010, Kabata-Pendias 2010; Clemente 2013).

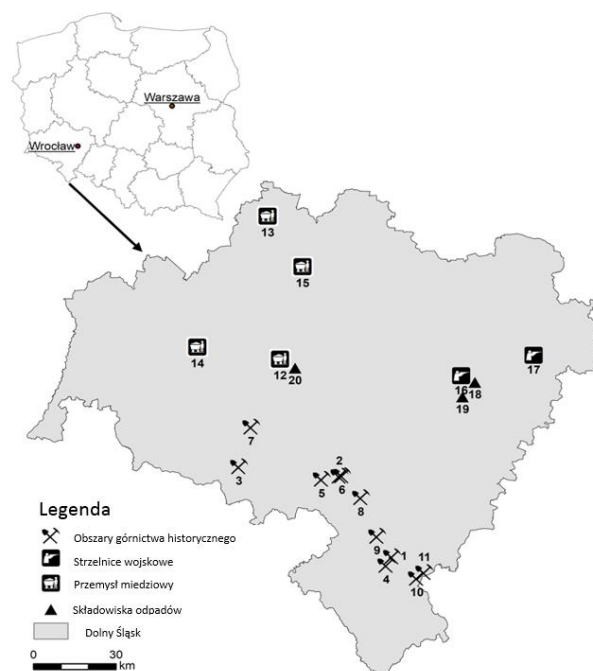
Rozpoznanie rejonów występowania znacznego wzbogacenia środowiska glebowego w antymon oraz czynników decydujących o jego rozpuszczalności wydaje się niezwykle ważne w aspekcie oceny ryzyka środowiskowego. W Polsce rejon wzbogacenia gleb w antymon są stosunkowo słabo rozpoznane. Wiadomo, że Sb często współwystępuje w środowisku z arsenem, a także z niektórymi pierwiastkami metalicznymi, dlatego w ramach badań, podjęto próbę rozpoznania miejsc wzbogacenia gleb w Sb, a następnie oceny wpływu zastosowanych dodatków na jego rozpuszczalność. Badania rozpoczęto w 2014 roku w ramach realizacji projektu badawczego „Formy antymonu w glebach wybranych rejonów Dolnego Śląska w aspekcie zagrożenia środowiskowego” (UMO-2014/13/B/ST10/02978), a następnie kontynuowano w ramach finansowania ze środków ID-UB „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza” Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu (037/02/POB1/0003).

W oparciu o literaturę i dostępne dane wytypowano obszary potencjalnego wzbogacenia geochemicznego - naturalnego lub antropogenicznego - gleb w Sb.

Obszar badań

Badania prowadzono na terenie południowo-zachodniej części Polski (Ryc. 1), w województwie dolnośląskim, ze szczególnym uwzględnieniem rejonów, w których gleby mogą być potencjalnie wzbogacone w antymon. Wytypowano 20 takich obszarów, wśród których można wymienić:

- rejon kopalni antymonitu w Dębownie; jest to jedyna obecnie znana kopalnia, w której pozyskiwano czysty antymon (Mączka i Stysz 2008);
- rejon kopalni rud arsenu w Złotym Stoku i w Czarnowie k. Kamiennej Góry (Karczewska i in. 2007);
- rejon eksploatacji złóż polimetalicznych (Bardo, Bystrzyca Górna, Dzieńmorowice, Modliszów, Radzimowice, Rościszów, Srebrna Góra) (Karczewska i in. 2007; Stysz i in. 2012; Mączka i Stysz 2013; Zagożdżon i Madziarz 2015);
- rejon emisji hut miedzi w Głogowie i Legnicy oraz oddziaływania obiektów gromadzenia odpadów z flotacji rud miedzi Żelazny Most i Wartowice, ze względu na występowanie Sb w rudach (Karczewska 1996);
- tereny strzelnic wojskowych: obecnie wykorzystywanej - we Wrocławiu oraz nieczynnej - w pobliżu Oleśnicy;
- sąsiedztwo zamkniętych składowisk odpadów komunalnych we Wrocławiu oraz odpadów niewiadomego pochodzenia w Nowej Wsi Legnickiej.



Ryc. 1. Lokalizacja obiektów, w których pobrano próbki do dalszych analiz, województwo dolnośląskie.

Metodologia poboru próbek i analiz laboratoryjnych

W trakcie prac terenowych próbki glebowe pobrano z wierzchniej warstwy gleby (0-10 cm), a jeśli warunki terenowe pozwalały - także z warstwy 10-25 cm. Próbki wstępnie przesiewano na miejscu, w celu odseparowania frakcji większych niż 5 mm. Łącznie pobrano 144 próbki gleb. Analizy podstawowych właściwości gleb obejmowały m.in. oznaczenie składu granulometrycznego metodą areometryczną wg PN-R-04032 (1998), odczynu pH w H₂O i 1M KCl dm⁻³, zawartości węgla organicznego (Corg) zmodyfikowaną metodą Walkley'a-Blacka (ISO 14235, 1998); zbliżoną do całkowitej zawartości Sb oraz innych pierwiastków śladowych oznaczono po rozтворzeniu próbek w wodzie królewskiej (HNO₃ i HCl w stosunku 3:1), w warunkach mineralizacji wspomaganą mikrofalowo, w systemie wysokociśnieniowym, zgodnie z procedurą US EPA 3051 (US EPA 2007). Stężenia pierwiastków w analitach oznaczono metodą ICP-MS (8800 Triple Quad, Agilent Technologies, Japan). W celu walidacji metod analitycznych wykorzystano 3 certyfikowane materiały referencyjne i wzorce wewnętrzne. Dla wybranych próbek określono całkowitą zawartość szerokiej gamy pierwiastków w laboratorium AcmeLabs (Bureau Veritas Commodities Canada Ltd., Canada).

Doświadczenia inkubacyjne z dodatkami

Drugi etap, laboratoryjny, polegał na przeprowadzeniu doświadczeń inkubacyjnych, w których zastosowano dodatek organiczny w formie ściółki bukowej (w ilości 50 g·kg⁻¹). Czynnikiem dodatkowo modyfikującymi rozpuszczalność Sb był czas inkubacji oraz różne warunki oksydacyjno-redukcyjne. Doświadczenia prowadzone były w 3. powtórzeniach. Gleby o masie 1 kg, inkubowano w naczyniach, w których zamontowano próbniki MacroRhizon. Gleby utrzymywano albo w warunkach 80% PPW albo w pełnym (100%) zawodnieniu. Roztwory glebowe pobierano po upływie 2, 7, 14, 28, 90 dni od zastosowania dodatku bądź modyfikacji warunków uwilgotnienia. Ponadto, po zakończeniu inkubacji,

oznaczono w glebach udział form Sb łatwo rozpuszczalnych, ekstrahowanych roztworami 1M NH_4NO_3 (Houba i in., 2000) i 0,01 M CaCl_2 (ISO 19730).

Wyniki

Całkowite zawartości Sb w glebach

Zawartość antymonu w glebach dawnych ośrodków górniczych była różna, od bardzo niskiej, $0,001 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, do bardzo wysokiej, $5650 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Koncentracje Sb w glebach pobranych w rejonie Barda i Rościszowa były bardzo niskie. Podwyższone zawartości antymonu stwierdzono w glebach w Czarnowie i Złotym Stoku, przy czym w glebach tych jednocześnie stwierdzono ekstremalnie wysokie stężenia arsenu, dochodzące do $49\,900 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Natomiast, w Dębownie, Bystrzycy Górnej oraz Dziećmorowicach zawartość antymonu w glebach przekraczała $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, z maksimum stwierdzonym w glebach aluwialnych w rejonie Radzimowic, $5650 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Zarówno w Dębownie, jak i w Radzimowicach zanotowano także bardzo wysokie zawartości arsenu w glebach, przekraczające $16\,000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, potwierdzając geochemiczną asocjację antymonu i arsenu.

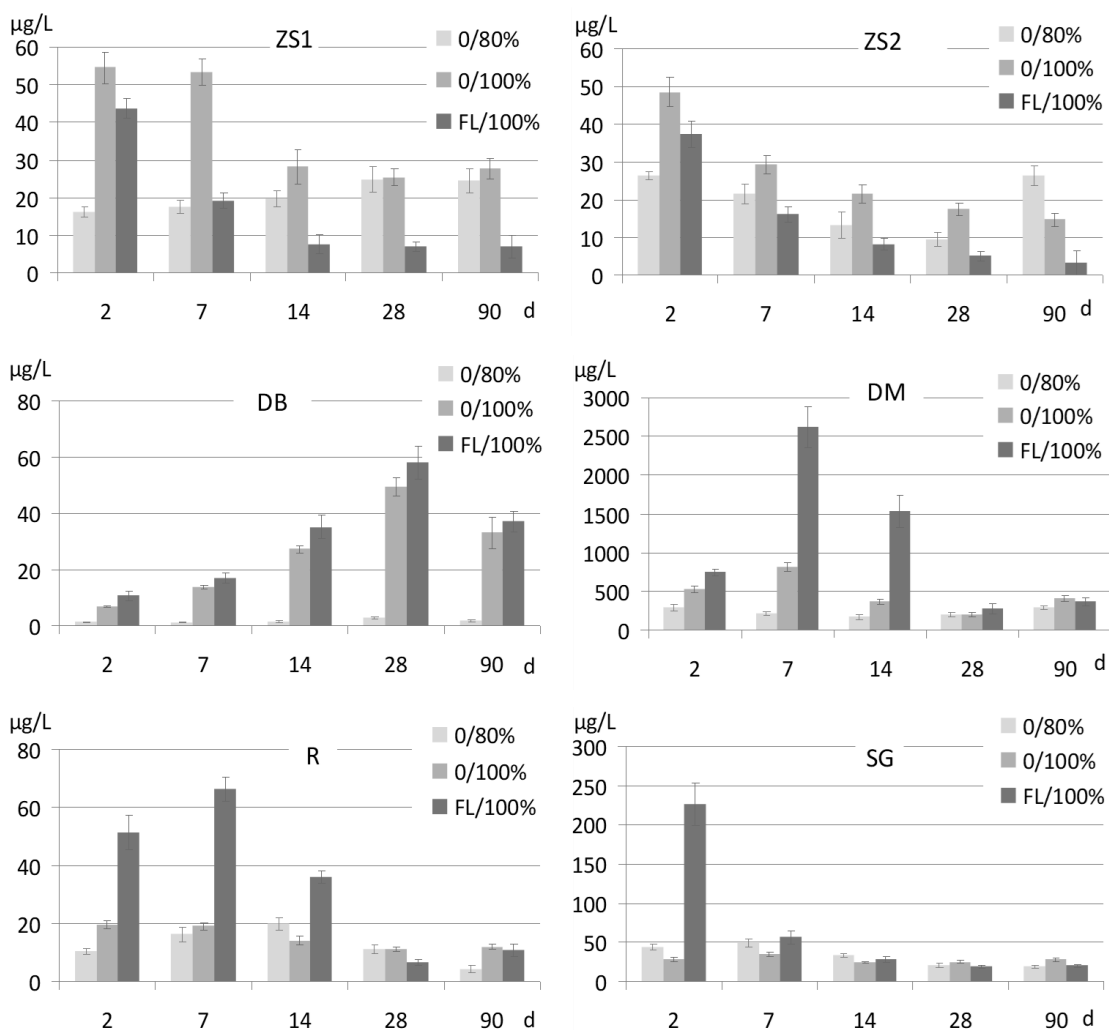
Gleby strzelnic charakteryzowały się niższymi koncentracjami antymonu, z maksymalnym stężeniem $93,4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ i jednocześnie bardzo wysokimi zawartościami ołowiu, nawet do $29\,540 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Związane jest to ze składem pocisków wykorzystywanych na strzelnicach, gdzie antymon stanowi 2-5%, a ołów ponad 90% (Johnson et al. 2005; Laporte-Saumure et al. 2011). Natomiast gleby w rejonie oddziaływania przemysłu miedziowego oraz składowisk odpadów nie wykazywały znacząco podwyższonych zawartości antymonu.

Doświadczenia inkubacyjne z wykorzystaniem ściółki leśnej

Próbki glebowe wybrane do doświadczenia pochodziły z hałd pozostałych po dawnej eksploatacji antymonu w Dębownie, rud arsenu w Złotym Stoku oraz ze złóż polimetalicznych w Dziećmorowicach, Radzimowicach i Srebrnej Górze. Zawartość antymonu w glebach była zróżnicowana, od $12,8$ do $195 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, przy czym najniższe stężenie stwierdzono w glebach pobranych w pobliżu kopalni antymonitu, a najwyższe w glebach z Dziećmorowic. Najwyższy procentowy udział form łatwo rozpuszczalnych stwierdzono w Dziećmorowicach oraz w glebach pobranych w Złotym Stoku. Rozpuszczalność antymonu była silnie zależna od odczynu gleby. W glebach kwaśnych, np. w Dębownie (pH 3,7) i Radzimowicach (pH 4,8), podatność antymonu na ekstrakcję z gleb była najniższa. Natomiast w glebach o odczynie obojętnym i alkalicznym, mobilność antymonu była znacznie wyższa.

Przeprowadzone doświadczenie inkubacyjne wykazało, iż pełne zawodnienie gleb wpływa na wzrost rozpuszczalności antymonu w glebach. W większości przypadków, dodatek ściółki wzmacniał tę tendencję. Podatność antymonu na uwalnianie z gleb pod wpływem dodatku ściółki leśnej i różnych warunków wilgotnościowych w dużej mierze zależała od rodzaju skały macierzystej gleby i jej właściwości (Ryc. 2). W warunkach wilgotności odpowiadającej 80% PPW stężenia Sb w roztworze glebowym pod wpływem dodatku ściółki były zróżnicowane, np. w próbkach z Radzimowic i Srebrnej Góry stężenie Sb wzrosło, a w próbkach ze Złotego Stoku i Dziećmorowic, malało. Wzrost rozpuszczalności Sb pod wpływem dodatku ściółki był widoczny przez pierwszych kilka tygodni inkubacji, jednak podczas dłuższej inkubacji, trend ulegał odwróceniu i stężenie Sb zaczynało maleć.

Takie silnie zróżnicowane zachowanie antymonu w układzie gleba – roztwór glebowy należy prawdopodobnie wiązać z różnorodnością minerałów pierwotnych stanowiących źródło tego pierwiastka w glebie, a także ze stopniem zwiętrzenia skał i warunków panujących w trakcie tworzenia się minerałów wtórnych.



Ryc. 2. Wpływ dodatku ściółki bukowej oraz warunków wilgotnościowych na uwalnianie antymonu z gleb. ZS1, ZS2 – Żłoty Stok, DB - Dębowina, DM – Dzieńmorowice, R – Radzimowice, SG – Srebrna Góra; 0 – kontrola, FL – ściółka leśna

Podsumowanie

Przeprowadzone badania pozwoliły na identyfikację obszarów występowania podwyższonych koncentracji antymonu w glebach Dolnego Śląska. Stwierdzono, że gleby strzelnic mogą być silnie wzbogacone w antymon, a gleby znajdujące się w obszarze oddziaływania dawnych ośrodków górniczych mogą wykazywać wysokie i bardzo wysokie koncentracje antymonu. Wyniki ekstrakcji antymonu roztworami 1 M NH_4NO_3 oraz 0,01 M CaCl_2 z gleb hałd pogórniczych wykazały zróżnicowaną rozpuszczalność tego metaloidu, co związane było między innymi z odczynem gleb. Natomiast wpływ dodatku ściółki bukowej na wzrost rozpuszczalności antymonu występował tylko w przypadku niektórych gleb, potwierdzając nieprzewidywalność zachowania się antymonu pod wpływem dodatków organicznych.

Bibliografia

1. Besold J., Eberle A., Noël V., Kujala K., Kumar N., Scheinost A.C., Pacheco J.L., Fendorf S., Planer-Friedrich B. (2019). Antimonite Binding to Natural Organic Matter: Spectroscopic Evidence from a Mine Water Impacted Peatland. *Environ. Sci. Technol.* 53, 841 10792–10802.
2. Burton E.D., Hockmann K., Karimian N., Johnston S.G. (2019). Antimony mobility in reducing environments: The effect of microbial iron(III)-reduction and associated secondary mineralization. *Geochim. Cosm. Acta* 245, 278–289.
3. Caplette J.N., Gfeller L., Lei D., Liao J., Xia J., Zhang H., Feng X., Mestrot A. (2022). Antimony release and volatilization from rice paddy soils: Field and microcosm study. *Sci.Tot.Environ.* 842, 156631.
4. Clemente R. (2013). Antimony. In: Alloway B. *Heavy Metals in Soils*, Springer Netherlands. 497-506.
5. Földi C., Sauermann S., Dohrmann R., Mansfeldt T. (2018) Traffic-related distribution of antimony in roadside soils. *Environ. Pol.*, 237, 704–712.
6. Grob M., Wilcke W., Mestrot A. (2018). Release and Biomethylation of Antimony in 1137 Shooting Range Soils upon Flooding. *Soil Syst.* 2, 34.
7. Hockmann K., Lenz M., Tandy S., Nachtegaal M., Janousch M., Schulin R. (2014). Release of antimony from contaminated soil induced by redox changes. *J. Hazard. Mat.*, 275, 215-221.
8. Houba VJG, Temminghoff EJM, Gaikhorst GA, Van Vark W. (2000). Soil analysis procedures using 0.01 M calcium chloride as extraction reagent. *Commun Soil Sci Plant Anal* 31(9–10):1299–1396.
9. ISO 14235. (1998) Soil quality – determination of organic carbon by sulfochromic oxidation. Geneva: Organization for Standardization.
10. Johnson C.A., Moench H., Wersin P., Kugler P., Wenger C. (2005). Solubility of antimony and other elements in samples taken from shooting ranges. *J. Environ. Qual.* 34: 248-254.
11. Kabata-Pendias A. (2010). *Trace Elements in Soils and Plants*, Third Edition, CRC.
12. Karczewska A. (1996). Metal species distribution in top- and subsoil in the area affected by copper smelters. *Applied Geochem.* 11(1/2), 35–42.
13. Karczewska A., Bogda A., Krysiak A. (2007). Arsenic in soils in the areas of former arsenic mining and processing in Lower Silesia, SW Poland. In: P. Bhattacharya et al. (eds.) *Arsenic in Soil and Groundwater Environments: Biogeochemical Interactions*. Elsevier Book Series. Vol. 9, Chapter 16, 411-440.
14. Latunussa C., Mancini L., Blengini G., Ardente F., Pennington D. (2016) Analysis of material recovery from photovoltaic panels. EUR 27797. Luxembourg (Luxembourg): Publications Office of the European Union. doi:10.2788/786252.
15. Laporte-Saumure M., Martel R., Marcier G. (2011). Characterization and metal availability of copper, lead, antimony and zinc contamination at four Canadian small arms firing ranges. *Environ. Tech.* 32 (7-8): 767-781.
16. Mączka M., Stysz M. (2008). Kopalnia „Reiche Silber Gluck w Dębownie – relikw dawnego górnictwa antymonu w Górach Bardzkich. W: *Dzieje górnictwa - element europejskiego dziedzictwa kultury*, pod red. P.P. Zagożdżona i M. Madziarza, Wyd.P.Wr. Wrocław.
17. Mączka M., Stysz M. (2013). Bardo – miasto z górniczą przeszłością. In P. P. Zagożdżon, M. Madziarz (Eds.), *Dzieje i historia górnictwa – oraz wykorzystanie pozostałości dawnych robót górniczych* (pp. 11–12). Wrocław: Wyd. PWr.

18. National Toxicology Program (NTP) (2018). Report on Carcinogens monograph on antimony trioxide. Research Triangle Park, NC: National Toxicology Program. RoC Monograph 13.
19. Stysz M., Szychowska-Krąpiec E., Mączka M. (2012). The Silberloch adit in the Sowie Mountain according to new archival, cataloguing and dendrochronological research. In P. P. Zagożdżon, M. Madziarz (Eds.), *History of mining – the part of European cultural heritage 4* (pp. 351–377). Wrocław: Wyd. PWr.
20. Seal R.R., II, Schulz K.J., and DeYoung, J.H., Jr., with contributions from David M. Sutphin, Lawrence J. Drew, James F. Carlin, Jr., Berger B.R. (2017), Antimony, chap. C of Schulz K.J., DeYoung J.H., Jr., Seal R.R., II, and Bradley D.C., eds., *Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply: U.S. Geological Survey Professional Paper 1802*, p. C1– C17.
21. WHO (2003). *Antimony in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*.
22. Wilson S. C., Lockwood P.V., Ashley P. M., Tighe M. (2010). The chemistry and behaviour of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: a critical review. *Environ. Poll.*, 158(5), 1169–1181.
23. Zagożdżon M., Madziarz M. (2015). Discovery, opening and preliminary results of investigations of silver mine in Srebrna Góra (former Silberberg; Lower Silesia, Poland). *Hereditas minariorum*, 2, 179–188.

Szczegółowe wyniki analiz zamieszczono m.in. w pracach:

1. Lewińska K., Karczewska A., Siepak M., Gałka B., Stysz M., Kaźmierowski C. (2017). Recovery and leachability of antimony from mine- and shooting range soils. *Journal of Elementology*, 22(1): 22(1) 79-90.
2. Lewińska K., Karczewska A., (2019). Antimony in soils of SW Poland – an overview of potentially enriched sites. *Environmental Monitoring and Assessment* 191: 70-88.
3. Lewińska K., Karczewska A., Siepak M., Gałka B. (2018). The release of antimony from soils developed on historical mine dumps in the presence and absence of forest litter. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 15(2631):1-16.