

Iwona MZYK

Politechnika Śląska, Instytut Geologii Stosowanej

44-100 Gliwice, ul. Akademicka 2

WSTĘPNA CHARAKTERYSTYKA GLEBY W REJONIE ZWAŁOWISKA ODPADÓW PO HUTNICTWIE CYNKU I OŁOWIU W RUDZIE ŚLĄSKIEJ-WIRKU

Streszczenie. Zwałowiska odpadów po hutnictwie rud Zn-Pb stanowią poważne zagrożenie dla środowiska. Zawarte w odpadach metale ciężkie wpływają na zanieczyszczenie gleby w okolicy zwałowisk. Przeprowadzone badania mineralogiczno-chemiczne gleby w pobliżu zwałowiska odpadów w Rudzie Śląskiej-Wirku wykazały, że gleba z tego rejonu zawiera znaczne ilości metali ciężkich: Zn (275,97-1485,10 ppm), Pb (136,16-866,88 ppm), Cd (2,44-7,55 ppm) oraz Cu, Ni, Cr. Koncentracje metali przekraczające dopuszczalne ich zawartości w glebie oraz kwaśny odczyn gleby (pH 3,45-4,78) wykluczają na niej produkcję dla celów konsumpcyjnych.

PRELIMINARY CHARACTERIZATION OF SOIL NEAR ZINC AND LEAD METALLURGY WASTE DEPOSIT IN RUDA ŚLĄSKA - WIREK

Summary. Wastes deposits are a serious for the enviromental protection, because waste material contain heavy metals. Heavy metals have influence on the soils pollution near waste deposit. Conducted mineral and chemical analysis of samples of soils near waste deposit in Ruda Śląska-Wirek showed that soils contains quantities of heavy metals: Zn (275,97-1485,10 ppm), Pb (136,16-866,88 ppm), Cd (2,44-7,55 ppm) and Cu, Ni, Cr. Concentrations of them exceed admissible norms in soils, moreover the soils have acid reaction, so any raising can't be possible.

Wstęp

Zwałowiska odpadów po hutnictwie rud Zn-Pb stanowią jeden z problemów ochrony środowiska Górnego Śląska. Ich obecność wpływa niekorzystnie na gleby, wody powierzchniowe, roślinność. Odslonięte skarpy zwałowisk są przyczyną pylenia [2,3,4,10].

W odpadach nagromadzonych na zwałowiskach zawarte są znaczne ilości metali ciężkich: ołowiu (610-2070 ppm), cynku (680-1620 ppm), miedzi (20-130 ppm), kadmu (10-110 ppm) oraz niklu, chromu, manganu, wanadu, a także znaczne ilości siarczanów, przekraczające nawet 19% [14]. Niski odczyn gleby stwarza warunki korzystne dla migracji metali ciężkich [8].

Celem pracy było określenie stopnia skażenia gleby metalami ciężkimi w rejonie jednego ze zwałowisk w Rudzie Śląskiej.

Teren badań

Badania przeprowadzono w Rudzie Śląskiej – Wirku na terenie przylegającym do północnej skarpy zwałowiska po hutnictwie rud cynkowo-olowiowych. Zwałowisko stanowi pozostałość po działalności huty cynku „Hugo” działającej w latach 1812 – 1932 [6,7], zajmuje obszar 8,5 ha i usytuowane jest w odległości 50 metrów od zabudowań mieszkalnych. Duża część zwałowiska nie jest osłonięta roślinnością, tylko miejscami porasta je roślinność zielna i brzozy. Obecnie teren jest nieużytkiem.

Zakres i metody badań

Badaniami objęto poziom próchniczny gleby (0-20 cm) z terenu przylegającego do północnej skarpy zwałowiska. Zakres badań dotyczył oznaczenia własności fizycznych, mineralogicznych i chemicznych gleb.

Z miejsc charakterystycznych pobrano uśrednione z 1m² próbki gleby:

- Obszar 1 znajduje się bezpośrednio przy skarpie zwałowiska w obniżeniu terenowym z okresowo stagnującą wodą (1 metr od skarpy zwałowiska).
- Obszar 2 jest oddalony o 5 metrów w kierunku północnym od podnóża zwałowiska. Teren ten jest lekko wzniesiony w stosunku do otoczenia, nie porośnięty żadną roślinnością.
- Obszar 3 znajduje się w odległości 10 metrów od skarpy zwałowiska. Teren ten jest odślonięty, tylko miejscami porasta go roślinność zielna.

Wykonano następujące badania:

- analizę granulometryczną metodą sitową oraz areometryczną [5,18,19],
- oznaczono odczyn przy użyciu pHmetru [17],
- oznaczenia własności fizycznych: gęstości rzeczywistej, gęstości pozornej, porowatości, współczynnika filtracji [5,9,12,14,16],
- analizę mineralogiczną metodą mikroskopową na preparatach proszkowych w świetle przechodzącym przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego typu Jenalab firmy Zeiss oraz przy wykorzystaniu analizy tremicznno-różnicowej i rentgenostrukturalnej [1],
- analizę chemiczną: SiO₂, Al₂O₃, SO₃, straty prażenia oznaczono metodą wagową, Fe₂O₃, FeO, CaO, MgO oznaczono metodą miareczkową w kwaśnych wyciągach [13],
- oznaczenia substancji organicznej metodą utleniania [16],
- oznaczenia zawartości metali ciężkich w kwaśnych roztworach przy zastosowaniu emisyjnej spektrometrii atomowej [1].

Wyniki badań

Skład granulometryczny

Stwierdzony udział frakcji przedstawia tabela 1.

Tabela 1

Analiza granulometryczna

Lokalizacja	Oddalenie od skarpy zwałowiska [m]	Frakcja [%]		
		piaskowa (1,0-0,1 mm)	pyłowa (0,1-0,02 mm)	ilasta -spławiaina (poniżej 0,02 mm)
Obszar 1	1	42,31	42,31	15,38
Obszar 2	5	32,94	47,06	20,00
Obszar 3	10	51,43	37,14	11,43

Według trójkąta Fereta na obszarze 1 i 3 występuje glina, natomiast na obszarze nr 2 glina związła [5, 18,19].

Odczyn i kwasowość

Wartości pH oznaczonego dla badanej w H₂O gleby kształtują się w zakresie od 3,45 do 4,78. Jest to charakterystyczne dla gleb silnie kwaśnych i kwaśnych [9]. W glebach o pH poniżej 5, o ich kwasowości decydują przede wszystkim jony wymienne Al³⁺, w mniejszym stopniu jony H⁺. W glebach silnie kwaśnych i kwaśnych duże ilości Al mogą znajdować się w roztworze w postaci kationów lub wodorotlenków łatwo przyswajalnych przez kompleks sorpcyjny. Glin sorbowany znajduje się w równowadze z jonami Al³⁺, które występują w roztworze glebowym. W wyniku ich hydrolizy powstaje Al (OH)²⁺ ponadto uwalniane są jony H⁺, które obok jonów H⁺ wymiennych wpływają na obniżenie pH i wzrost kwasowości gleby [5].

Własności fizyczne

Tabela 2

Własności fizyczne gleb

Lokalizacja	Oddalenie od stopy zwałowiska [m]	Gęstość rzeczywista [10 ⁻³ kg/m ³]	Gęstość pozorna [10 ⁻³ kg/m ³]	Porowatość ogólna [%]	Porowatość efektywna ¹ [%]	Współczynnik filtracji [m/s]
Obszar 1	1	2,20	1,52	30,91	13,04	1,06*10 ⁻⁶ – 1,28*10 ⁻⁶ (średnio 1,19*10 ⁻⁶)
Obszar 2	5	2,53	1,81	28,45	7,45	4,95*10 ⁻⁸ – 9,08*10 ⁻⁸ (średnio 6,40*10 ⁻⁸)
Obszar 3	10	2,32	1,64	29,31	9,39	1,08*10 ⁻⁷ – 1,26*10 ⁻⁷ (średnio 1,16*10 ⁻⁷)

1-porowatość efektywna (nazewnictwo hydrogeologiczne) wg nomenklatury gleboznawczej odpowiada porowatości obejmującej pory duże i średnio wielkie

Gęstość rzeczywista gleby z obszaru 2 jest typowa dla poziomu orno-próchniczego gleb uprawnych i mieści się w granicach 2,45-2,60*10⁻³ kg/m³ [5]. Nieco niższe wartości gęstości rzeczywistej odnotowano w glebie z obszaru położonego bezpośrednio przy skarpcie zwałowiska oraz z obszaru w odległości 10 metrów od skarpy. Jest to związane z ilością substancji organicznej w tych obszarach. Jej zawartość jest prawie 15-krotnie wyższa niż w glebie z obszaru 2, obejmującego wzniesienie. Gęstość materii organicznej wynosi ~1,4*10⁻³ kg/m³ i zasadniczo wpływa na obniżenie gęstości rzeczywistej gleby [5].

Gęstość pozorna jest własnością fizyczną dynamiczną, zmienia się podczas sezonu wegetacyjnego. Jej wartości wahają się w szerokich granicach i są zależne od wielu czynników, m.in. składu granulometrycznego, zawartości substancji mineralnej i organicznej [5]. Dla badanej gleby wartości te zmieniają się w granicach 1,52-1,81*10⁻³ kg/m³. Najniższe wartości gęstości pozornej odnotowano w glebie z obszaru 1. Gleba z tego rejonu zawiera najwyższą, w stosunku do innych obszarów, zawartość substancji organicznej – jest silnie przerośnięta korzeniami roślin zielnych. Wpływa to na obniżenie wartości gęstości pozornej, podwyższenie porowatości i przepuszczalności (tab. 2), co potwierdza literatura [9].

Porowatość ogólna badanej gleby waha się w granicach 28,45 – 30,91% i jest charakterystyczna dla glin (< 40%) [9]. Porowatość efektywna (wg nomenklatury hydrogeologicznej) [12,14] odpowiadająca w gleboznawstwie porowatości obejmującej pory duże i średniowielkie [9] zawiera się w przedziale 7,45 – 13,04%. Porowatość ta ma zasadniczy wpływ na przepuszczalność wodną gleb i jej przewodność oraz na dostępność wody dla roślin [9].

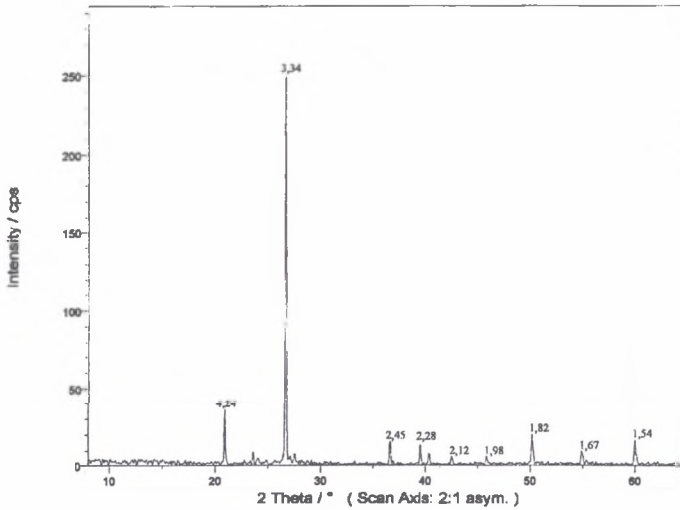
Pod względem przepuszczalności wyrażonej przez współczynnik filtracji badaną glebę zaklasyfikowano jako półprzepuszczalną (obszar 1 i 3) i nieprzepuszczalną (obszar 2), co

może wskazywać na ograniczone możliwości przemieszczania się rozpuszczalnych składników w odpadach zgromadzonych na zwałowisku [5,12,14].

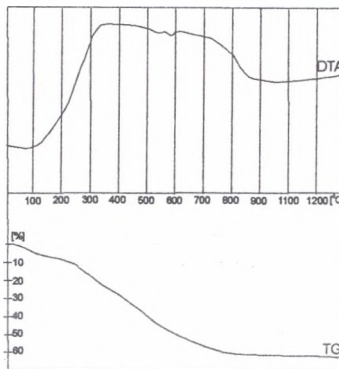
Skład mineralogiczny

W składzie mineralnym gleb zdecydowanie dominują dobrze obtoczone ziarna kwarcu, obok których sporadycznie występuje zwietrzały ortoklaz i plagioklasy oraz minerały ilaste i wodorotlenki żelaza.

Obecność kwarcu potwierdziła analiza rentgenostrukturalna (na rentgenogramach zaobserwowano piki charakterystyczne dla tego minerału – rys. 1) oraz analiza derywatograficzna - na krzywych DTA odnotowano w temperaturze od 570 do 620⁰ niewielkie endotermiczne piki kwarcu (rys. 2).



*Rys. 1. Przykładowy dyfraktogram próbki gleby – piki kwarcu
Fig. 1. Example XRD patterns of sample of soil – pike of quartz*



*Rys. 2. Przykładowy termogram próbki gleby
Fig. 2. Example thermograms of soil sample*

Ponadto na termogramach (rys. 2) zaobserwowano efekty związane z utratą wody zaabsorbowanej w temperaturze 100° C oraz efekt egzotermiczny, świadczący o utlenieniu składników organicznych z maksimum w temperaturze 300°-400° C [1].

Skład chemiczny

Wyniki analizy chemicznej przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3

Analiza chemiczna i spektrometryczna

Oznaczenie [% mas]	Lokalizacja – oddalenie od stopy zwałowiska [m]		
	1 (obszar 1)	5 (obszar 2)	10 (obszar 3)
SiO ₂	70,01	84,42	79,01
Al ₂ O ₃	0,47	0,45	0,37
Fe ₂ O ₃	1,65	1,26	0,75
FeO	0,97	0,65	0,53
MgO	0,76	1,64	0,52
CaO	14,02	5,87	9,39
Alkalia	0,72	0,49	0,47
SO ₃	ślad	ślad	ślad
Substancja organiczna	2,22	0,15	2,14
Straty prażenia	8,98	5,07	6,61
Wilgoć	0,17	0,19	0,14
Suma	99,97	99,43	99,93
Metale ciężkie [ppm]			
Zn	1485,10	275,97	556,11
Pb	866,88	136,16	368,39
Cu	129,46	28,41	32,71
Ni	36,64	46,67	27,68
Cr	24,42	20,29	20,13
Cd	2,44	4,06	7,55

Zawartość SiO₂ waha się w granicach od 70,02 % do 84,42 % i jest związana przede wszystkim z kwarcem, którego obecność stwierdzono na podstawie badań mineralogicznych.

Tlenek wapnia występuje w zróżnicowanych ilościach (5,87-14,02 %), najwyższą jego koncentrację zaobserwowano najbliżej zwałowiska. Podwyższona zawartość CaO w tym rejonie wiąże się z bezpośrednim sąsiedztwem zwałowiska odpadów pohnicznych. W dolnych partiach zaobserwowano krystalizujący na powierzchni odpadów kalcyt oraz gips [15]. Opady atmosferyczne ługują CaO z minerałów, skąd może być on przemieszczany do gleby w sąsiedztwie zwałowiska.

Tlenki żelaza występują w zróżnicowanych ilościach, najwyższą ich zawartość odnotowano w glebie bezpośrednio przylegającej do zwałowiska (obszar nr 1). Prawdopodobnie żelazo występuje tu głównie w formie wodorotlenków. Związki te oraz kompleksowe połączenia żelaza z substancją organiczną mogą stanowić większą część kompleksu sorpcyjnego. Wpływają m.in. na sposób rozmieszczenia innych metali śladowych w glebie oraz na ich dostępność dla roślin [8,9].

Tlenek glinu występuje w niewielkich ilościach, jednak w składzie mineralnym badanej gleby nie można także wykluczyć obecności minerałów ilastych. Ze względu na ich zaburzoną strukturę nie zostały one ujawnione na rentgenogramach.

Pozostałe składniki (MgO, SO₃, alkalia) występują w zbliżonych, mniejszych ilościach na całym terenie badań.

Udział substancji organicznej w badanej glebie jest charakterystyczny dla gleb mineralnych, w których średnia zawartość substancji organicznej kształtuje się w zakresie 1,5-2% [5]. Na terenie obejmującym wzniesienie odnotowano zaniżoną, w stosunku do

pozostałych miejsc, ilość substancji organicznej – 0,15%. Powierzchnia ta nie jest porośnięta roślinnością.

W badanej glebie wraz ze wzrostem udziału substancji organicznej wzrasta także zawartość metali ciężkich. Jest to związane ze zdolnościami sorpcyjnymi gleby oraz z tworzeniem się połączeń organiczno-mineralnych z udziałem metali [5].

Zawartość metali ciężkich (tab.3) w badanych glebach kilkakrotnie przekracza dopuszczalne normy. Wg klasyfikacji IUNG Puławy z 1992 roku analizowane gleby charakteryzują się III stopniem skażenia (są to gleby średnio zanieczyszczone) [20].

Wnioski i podsumowanie

1. Opierając się na analizie składu granulometrycznego stwierdzono, że badana gleba należy do gatunku: glina (obszar 1 i 3) oraz glina zwięzła (obszar 2).
2. Gleba ma odczyn silnie kwaśny lub kwaśny przy $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ w zakresie od 3,45 do 4,78.
3. Wartości współczynnika filtracji klasyfikują badaną glebę jako półprzepuszczalną lub nieprzepuszczalną.
4. Przeprowadzone badania wykazały, że w składzie mineralnym gleby dominuje kwarc, obok którego w mniejszych ilościach występują skalenie, minerały ilaste i wodorotlenki żelaza, a także substancja organiczna.
5. Skład chemiczny gleby jest mało zróżnicowany; dominuje SiO_2 , w mniejszych ilościach występują CaO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 i MgO . Ilość substancji organicznej waha się w granicach 0,15-2,22%, co wg literatury [11] jest charakterystyczne dla gleb bielocowych wytworzonych z gliny zwałowej.
6. W glebie zawarte są metale ciężkie: Zn, Pb, Cd oraz Cu, Ni, Cr. Zaobserwowano, że udział metali ciężkich wzrasta wraz ze wzrostem substancji organicznej, co jest związane z jej dużymi własnościami sorpcyjnymi.
7. Zdegradowany poziom próchnicy gleby, ze względu na swoje własności, nie powinien być wykorzystywany do celów rekultywacyjnych.

LITERATURA

1. Bolewski A., Żabiński W. (red.): Metody badań minerałów i skał Wyd. Geol., Warszawa 1988.
2. Chodyniecka L., Bartela A.: Charakterystyka mineralogiczna zwałowiska odpadów hutniczych po produkcji cynku „Rozamunda” i jego wpływ na środowisko. Zesz. Nauk. Wydz. Budow. i Inż. Środ. Politech. Koszalińskiej nr 15, Koszalin 1999.
3. Chodyniecka L., Dudkiewicz J.: Ostrożnie z rekultywacją składowisk odpadów hutniczych. Aura nr 12, 1996.
4. Chodyniecka L., Mzyk I.: Ślady hutnictwa cynku i ołowiu na Śląsku, na przykładzie Rudy Śląskiej, Środowisko i rozwój nr 5-6, Bytom 2002.
5. Drozd J., Licznar M., Licznar S.E., Weber J.: Gleboznawstwo z elementami mineralogii i petrografii. Wyd. Akademii Rolniczej, Wrocław 1997.
6. Dworak J. S.: Karol Godula, Państwowy Instytut Naukowy, Instytut Śląski w Opolu, Związek Górnośląski Koło Nowy Bytom w Rudzie Śląskiej, Opole-Ruda Śląska 1995.
7. Dworak J. S., Ratka A.: Ruda Śląska- przewodnik, Towarzystwo Przyjaciół Miasta Rudy Śląskiej, Oddział Miejski Polskiego towarzystwa Turystyczno-Krajoznawczego w Rudzie Śląskiej, Ruda Śląska 1985.
8. Kabata-Pendias A., Pendias H.: Biochemia pierwiastków śladowych. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 1999.
9. Lazar J.: Gleboznawstwo z podstawami geologii, PWN, Warszawa-Poznań 1997.

10. Lis J., Pasieczna A.: Anomalie geochemiczne Pb-Zn-Cd w glebach na Górnym Śląsku Przegl. Geol. nr 2, 1997.
11. Lityński T., Jurkowska H.: Żyzność gleby i odżywianie się roślin. PWN, Warszawa 1982.
12. Marciniak M.: Badania współczynnika filtracji utworów półprzepuszczalnych, Wyd. SORUS, Poznań – Kraków 1998.
13. Minczewski J., Marczenko Z.: Chemia analityczna, t. 1 Analiza jakościowa, Wyd. PWN, Warszawa 1971.
14. Myślińska E.: Laboratoryjne badania gruntów, Wyd. PWN, Warszawa 1992.
15. Mzyk I.: Charakterystyka geochemiczna odpadów po hutnictwie rud cynkowo-olowiowych ze zwałowiska w Rudzie Śląskiej –Wirku, Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2003.
16. PN-88/B-0448 Grunty budowlane; badania próbek gruntu.
17. PN-ISO 10390 „Jakość gleby; oznaczanie pH”.
18. PN-R-04032 Gleby i utwory mineralne; pobieranie próbek i oznaczanie składu granulometrycznego.
19. PN-R-04033 Gleby i utwory mineralne; podział na frakcje i grupy granulometryczne.
20. Terlak H.: Monitoring chemizmu gleb ornych Polski – program badań i wyniki wstępne. Insp. Ochr. Środ., Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 1999.

Recenzent: Dr hab. inż. Anna Patrzalek

Abstract

Metallurgy of Zn and Pb ore has been existing in Upper Silesia since the Middle Ages. On 19th/20th centuries numerous mines and mills have been working there. One from them was zinc – works “Hugo” (1812-1932) in Ruda Śląska-Wirek. Numerous deposits of waste material are the remainders of those activity, for example a waste deposit near Nowary street. These waste deposit is a serious problem for the protection of environment, because the waste material contains considerable quantities of heavy metals and sulphureous. Chemical and mass spektrometry analysis showed that samples of soils, near the waste deposit contains also considerable quantities of heavy metals. Concentrations of them exceed admissible norms in soils, moreover the soils have an acid reaction, so no eatable plants growing is possible.