

Beata KŁOJZY-KARCZMARCZYK*, Janusz MAZUREK**

Badania zawartości rtęci i siarki w odpadach z obszaru nieczynnej hałdy odpadów górnictwa węgla kamiennego

STRESZCZENIE. Produkcja węgla kamiennego pozostawiła szereg obiektów w postaci różnych, pod względem strukturalnym i wiekowym, składowisk odpadów pogórnich (hałd, zwałowisk). Hałdy odpadów górniczych to obiekty, które charakteryzują się zmiennym składem i uziarnieniem materiału, a warunki panujące w bryle zmieniają się w czasie w wyniku procesów wietrzenia fizycznego i chemicznego. Celem prezentowanych badań jest rozpoznanie zawartości rtęci oraz zawartości siarki w formie całkowitej oraz w formie wymywalnej w profilu hałdy górniczej, jaka pozostała po zamkniętej kopalni węgla KWK „Siersza” w Trzebini. Czas sezonowania odpadów przekracza w tym miejscu 15 lat. Powierzchnia hałdy jest w trakcie rekultywacji, a obszar ten zdążył się już częściowo wkomponować w krajobraz na drodze naturalnej sukcesji roślinnej. Materiał przeznaczony do analiz pobierano w przypowierzchniowym odcinku profilu hałdy, z dwóch przedziałów głębokości: od 0,2 do 0,3 m p.p.t. oraz od 0,4 do 0,7 m p.p.t. W pobranych próbkach oznaczono zawartość całkowitą związków rtęci oraz związków siarki. Badania prowadzono dla próbek w stanie powietrzno-suchym a uzyskane wyniki przeliczono na stan suchy (Hg^d , S^d) i podano w mg/kg s.m. Dodatkowo wyznaczono wielkość potencjalnie wymywanych związków rtęci oraz siarki do środowiska gruntowo-wodnego. Badania wielkości wymywania zanieczyszczeń z poszczególnych próbek określono metodą statyczną z zastosowaniem testu podstawowego 1:10. Na podstawie przeprowadzonych analiz stwierdza się, że w badanych odpadach z warstwy przypowierzchniowej hałdy górniczej całkowita zawartość siarki oraz zawartości siarczanów w wyciągach wodnych są zdecydowanie zróżnicowane w punktach. Mniejsze zróżnicowanie obserwowane jest dla zawartości rtęci. Charakterystyka analizowanych

* Dr inż., ** Mgr inż. – Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk, Pracownia Badań Środowiskowych i Gospodarki Odpadami, Kraków;
e-mail: beatakk@min-pan.krakow.pl, jan@min-pan.krakow.pl

próbek jest doskonałym elementem poznawczym w zakresie tworzenia całościowego obrazu zagrożenia dla środowiska gruntowo-wodnego pochodzącego ze starych, nieeksploatowanych już od wielu lat obiektów.

Całkowita zawartość siarki w odpadach zdeponowanych na hałdzie przed kilkunastoma laty kształtuje się w szerokich granicach, osiągając uśrednioną wartość na poziomie 1,67 oraz 4,35% w zależności od głębokości poboru. Często obserwuje się niższe zawartości siarki w próbkach pobranych bliżej powierzchni niż w próbkach pobranych nieco głębiej. Zawartość oznaczonych siarczanów w wyciągach wodnych jest wysoka, a ich wartość uśredniona kształtuje się na poziomie około 1500 mg/dm³ i w większości przypadków przekracza warunki graniczne, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi. Zwiększenie obecności siarczanów w odpadach i ich wysoka wymywalność, sięgająca nawet kilkudziesięciu procent w stosunku do zawartości całkowitej, jest wynikiem przemian zachodzących w bryle zwałowiska na przestrzeni czasu. Całkowita zawartość rtęci w odpadach deponowanych na hałdzie kształtuje się na uśrednionym poziomie odpowiednio 0,132 oraz 0,266 mg/kg. Istotnym zagadnieniem jest ponadto określenie możliwości wzajemnego powiązania między występowaniem związków rtęci i siarki w odpadach zgromadzonych od lat na zwałowiskach. Na podstawie przeprowadzonych badań nie można jednak sformułować wniosków o prawidłowości współwystępowania rtęci i siarki w materiale badawczym. Brak korelacji pomiędzy występowaniem w próbkach siarki oraz rtęci jest potwierdzeniem dużego zróżnicowania związków rtęci w węglach i odpadach węglowych, a także odmiennych procesów decydujących o przemianach związków rtęci oraz związków siarki.

SŁOWA KLUCZOWE: górnictwo węgla kamiennego, nieczynne hałdy górnicze, odpady, rtęć, siarka, zawartość całkowita, forma wymywalna

Wprowadzenie

Odpady górnicze to przede wszystkim skały płonne wydobywane wraz z węglem oraz osady związane z przeróbką i wzbogacaniem wydobytego surowca. Materiał deponowany na składowiskach odpadów górniczych (hałdach, zwałowiskach) a obecnie w obiektach unieszkodliwiania odpadów wydobywczych stanowią głównie: kamień z robót przygotowawczych, gruboziarniste odpady popłuczkowe z urządzeń wzbogacających, drobnoziarniste odpady popłuczkowe z osadzarek oraz odpady poflotacyjne (Twardowska i in. 1988). Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 roku w sprawie katalogu odpadów (Dz.U nr 112, poz. 1206) odpady powstające w wyniku robót górniczych i przygotowawczych można opisać kodem 01 01 02 – *odpady z wydobywania kopalni innych niż rudy metali*, natomiast odpady powstające w wyniku przeróbki mechanicznej węgla można opisać kodem 01 04 12 – *odpady powstające przy płukaniu i oczyszczaniu kopalni inne niż wymienione w 010407 i 010411*.

Składowiska odpadów górniczych to środowisko o zmiennym składzie i uziarnieniu, którego warunki przekształcają się z czasem w wyniku procesów wietrzenia fizycznego i chemicznego. Pod względem litologicznym składowany materiał stanowią głównie (~70%)

gruboziarniste odpady piaskowcowe, mułowcowe i iłowcowe o granulacji 30–500 mm, a także łupki węglowe (Skarżyńska 1987; Twardowska i in. 1988). Świeżo deponowane odpady zawierają tylko część zanieczyszczeń, które mogą być wynoszone do wód w otoczeniu składowisk, a całkowita ilość ładunku zanieczyszczeń zależy od przemian fizykochemicznych zachodzących na przestrzeni czasu w bryle składowiska, związanych głównie z procesami wietrzenia fizycznego i charakterystycznym utlenianiem siarczków metali w warunkach dostępu powietrza i wody. Dynamika procesów zależy od intensywności przemian fizycznych, zawartości w odpadach siarczków i ich reaktywności, stopnia zbuforowania, zawartości metali ciężkich oraz stanu równowag hydrogeochemicznych tworzących się roztworów porowych przy zmieniających się warunkach brzegowych takich jak pH, Eh oraz temperatura, co szeroko opisuje literatura (m.in. Szczepańska i in. 1996; Szczepańska 1987; Szczepańska i Krawczyk 1993; Twardowska i in. 1988; Witczak i Postawa 1993).

Cechą charakterystyczną odpadów powęglowych jest zróżnicowanie zawartości siarki. Dla środowiska wodnego szczególnie niebezpieczne są odpady zawierające znaczne ilości skał z domieszką siarczków, które z czasem ulegają przemianom do formy wymywalnej (jako siarka siarczanowa), mogącej być sukcesywnie wprowadzanej w podłoże obiektu. W węglach, a tym samym odpadach węglowych występują również domieszki innych minerałów i metali ciężkich, w tym rtęci, która jest przedmiotem badań i analiz coraz częściej prezentowanych w różnorodnych doniesieniach literaturowych (m.in. Bojakowska i Sokołowska 2001; Okońska in. 2013; Chmielniak i in. 2012; Michalska i Białecka 2012; Kłojzy-Karczmarczyk i Mazurek 2013).

Produkcja węgla kamiennego pozostawiła szereg obiektów w postaci, różnych pod względem strukturalnym i wiekowym, składowisk, hałd czy zwałowisk odpadów pogórnich. Celem prezentowanych badań jest rozpoznanie stopnia zanieczyszczenia rtęcią oraz zawartości siarki w formie całkowitej oraz wymywalnej w przypowierzchniowym odcinku profilu hałdy górniczej, jakie pozostało po zamkniętej kopalni węgla KWK „Siersza” w Trzebini. Charakterystyka pobranych próbek jest elementem poznawczym w zakresie tworzenia obrazu zagrożenia dla środowiska gruntowo-wodnego pochodzącego ze starych, nieeksploatowanych i zamkniętych wiele lat temu obiektów.

1. Charakterystyka obszaru oraz metodyka badań

Obszarem badań jest nieczynna hałda odpadów powęglowych (hałda górnicza), jaka została po zamkniętej kopalni węgla KWK „Siersza” w Trzebini. Hałda położona jest na terenach Myślachowic i Sierszy. Rozciąga się sierpowato w kierunku na NW-SE na długości około 600 m, a szerokość jej zmienia się od 150 do 350 m (fot. 1).

Od strony południowo-wschodniej hałda przylega do terenów byłego zakładu górniczego byłej KWK „Siersza”, od strony południowej i północno-zachodniej hałdę ograniczają tory kolejowe. Od południa w odległości około 200 m wzdłuż granicy hałdy przebiega ul. Grunwaldzka łącząca dzielnicę Siersza z centrum Trzebini. Na hałdzie umieszczane były odpady



Fot. 1. Widok składowiska odpadów powęglowych byłej kopalni węgla kamiennego „Siersza” w Trzebini
(fot. materiały własne autorów)

Phot. 1. View of mining waste landfill of the former “Siersza” coal mine in Trzebina
(photo: authors’ own materials)

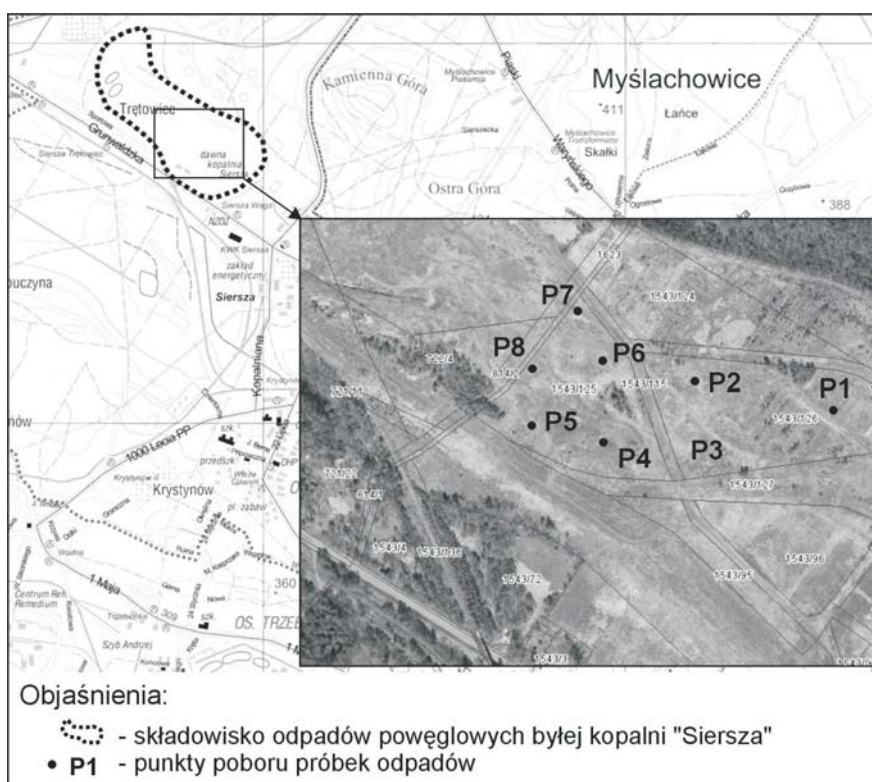


Fot. 2. Widok składowiska odpadów powęglowych byłej kopalni węgla kamiennego „Siersza” w Trzebini
(fot. materiały własne autorów)

Phot. 2. View of mining waste landfill of the former “Siersza” coal mine in Trzebina
(photo: authors’ own materials)

pogórnice wydobywcze i przeróbcze w postaci kamienia dołowego oraz odpady popłuczkowe. Kopalnia gromadziła również na terenie przedmiotowej hałdy, odpady przeróbczo-mułowe, które miały być wykorzystywane do spalania w kotłach fluidalnych elektrowni „Siersza”. Powierzchnia hałdy jest w trakcie rekultywacji, ale częściowo obszar ten zdążył się już wkomponować w krajobraz na drodze naturalnej sukcesji roślinnej (fot. 2) (Zajac i Zarzycki 2013). Powierzchnia wierzchowiny hałdy wynosi około 20 ha, a pojemność zgromadzonego w przeszłości materiału odpadowego szacuje się na około 1,1 mln m³. Odpady pogórnice umieszczane w przeszłości na hałdzie były dostarczane taborem kolejowym, a następnie rozgarniane i zagęszczane spycharkami gąsienicowymi. Eksploatacja hałdy została definitywnie zakończona przed rokiem 2000. Odpady w obecnej formie zalegają zatem na powierzchni hałdy co najmniej 15 lat. W związku z tym nastąpiło ich częściowe przeobrażenie pod wpływem warunków atmosferycznych. Rozpoznanie makroskopowe próbek tych odpadów wykazuje, że mają one znaczącą zawartość frakcji drobnych, co jest dodatkowym czynnikiem ułatwiającym zachodzenie procesów wietrzenia i przemian fizykochemicznych w bryle zwałowiska.

Rozmieszczenie punktów opróbowania fragmentu hałdy byłej kopalni węglowej „Siersza” przedstawiono na rysunku 1. Próbkę materiału odpadowego pobierano za pomocą próbników rdzeniowych firmy Eijkelkamp. Materiał do analiz pobierano w przypowierzchniowym odcinku



Rys. 1. Lokalizacja miejsc poboru próbek odpadów na hałdzie byłej kopalni węgla kamiennego „Siersza” w Trzebinii

Fig. 1. Location of waste sampling sites on the heap of the former “Siersza” coal mine in Trzebinia

profilu hałdy, z dwóch przedziałów głębokości: od 20 do 30 cm p.p.t. (1) oraz od 40 do 70 cm p.p.t. (2). Szczegółowe zróżnicowanie głębokości poboru próbek w poszczególnych punktach wraz z symbolami próbek podano w tabeli 1.

W pobranych próbkach oznaczono zawartość całkowitą związków rtęci oraz związków siarki. Badania prowadzono dla próbek w stanie powietrzno-suchym a uzyskane wyniki przeliczono na stan suchy (Hg^d , S^d) i podano w mg/kg s.m. (tab. 1).

TABELA 1. Wyniki badań zawartości rtęci i siarki w próbkach odpadów pobranych na obszarze nieczynnej hałdy górniczej KWK „Siersza”

TABLE 1. Results of mercury and sulphur content study from the samples from the disused mining heap of the “Siersza” coal mine

Symbol próbki	Głębokość poboru [m p.p.t.]	Rtęć (Hg^d)			Siarka (S^d lub SO_4)		
		zawartość całkowita [mg/kg]	forma wymywalna (test 1:10*) [mg/dm ³]	% formy wym. w całkowitej zawartości Hg	zawartość całkowita S [mg/kg]	forma wymywalna SO_4 (test 1:10*) [mg/dm ³]	% formy wym. w całkowitej zawartości S
P 1/1	0,2–0,3 (1)	0,2047	0,00107	5,2	11 286	1 626,0	48,0
P 1/2	0,4–0,6 (2)	0,2987	0,00152	5,1	847	201,0	79,1
P 2/1	0,2–0,3 (1)	0,0954	0,00076	8,0	6 096	420,0	23,0
P 2/2	0,5–0,7 (2)	0,0907	0,00074	8,2	4 926	1 084,0	73,4
P 3/1	0,2–0,3 (1)	0,0622	0,00058	9,3	20 366	150,0	2,5
P 3/2	0,5–0,7 (2)	0,0897	0,00071	7,9	13 429	1 050,0	26,1
P 4/1	0,2–0,3 (1)	0,1265	0,00075	5,9	32 668	2 323,0	23,7
P 4/2	0,5–0,7 (2)	0,1475	0,00109	7,4	37 451	2 218,0	19,7
P 5/1	0,2–0,3 (1)	0,1174	0,00087	7,5	28 624	24,0	0,3
P 5/2	0,5–0,7 (2)	0,1260	0,00095	7,5	78 174	1 498,0	6,4
P 6/1	0,2–0,3 (1)	0,2272	0,00142	6,3	26 980	1 511,0	18,7
P 6/2	0,4–0,6 (2)	0,2749	0,00165	6,0	49 571	2 477,0	16,7
P 7/1	0,2–0,3 (1)	0,1344	0,00137	10,2	5 090	2,7	0,2
P 7/2	0,5–0,7 (2)	0,1703	0,00107	6,3	95 028	4 242,0	14,9
P 8/1	0,2–0,3 (1)	0,0943	0,00098	10,4	2 891	0,3	0,035
P 8/2	0,6–0,7 (2)	0,1082	0,00124	11,5	69 033	4 252,0	20,5

* pH wyciągów wodnych (test 1:10) mieści się w granicach od około 3,4 do 5,5.

** Przekroczenie wartości granicznych zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 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. 2006 nr 137 poz. 984) oraz rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 28 stycznia 2009 r. zmieniającym (Dz.U. 2009 nr 27 poz. 169).

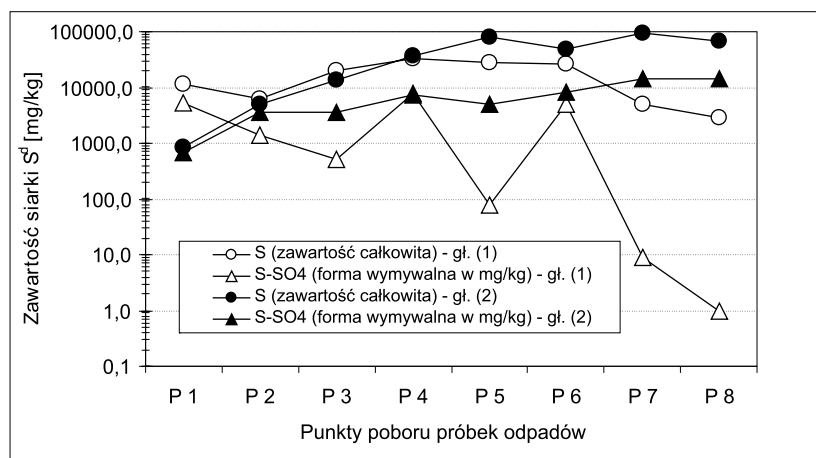
Dodatkowo wyznaczono wielkość potencjalnie wymywanych związków rtęci oraz siarki do środowiska gruntowo-wodnego. Badania wielkości wymywania zanieczyszczeń z poszczególnych próbek określono metodą statyczną z zastosowaniem testu podstawowego 1:10 (faza stała/ciecz = 1 kg/10 dm³). Prowadzono ekstrakcje jednostopniową. Zestawienie uzyskanych wyników w jednostkach pomierzonych w mg/dm³ przedstawiono w tabeli 1. Uzyskane wyniki przeliczono ponadto na mg/kg s.m., co uwzględniono na rysunkach 2 i 3. Należy zaznaczyć, że badania wymywalności prowadzone w warunkach statycznych dają jedynie przybliżony obraz, dokładniejszym rozwiązaniem jest prowadzenie badań wymywalności w warunkach dynamicznych, symulujących warunki rzeczywiste (m.in. Kłojzy-Karczmarczyk 2003; Rosik-Dulewska i Karwaczyńska 2008).

Do przeprowadzenia oznaczeń rtęci wykorzystano dedykowany spektrometr absorpcji atomowej AMA 254 firmy Altec. Autorzy wykorzystali metodę będącą modyfikacją klasycznej metody AAS, umożliwiającą pomiar śladowych (rzędu nanogramów) ilości rtęci w próbkach stałych i ciekłych różnego pochodzenia, która gwarantuje minimalne straty rtęci w procesie analizy. Oznaczenia siarki wykonano za pomocą spektrometru emisyjnego ICP firmy Perkin-Elmer. Siarka całkowita została oznaczona po uprzedniej mineralizacji próbki w mineralizatorze mikrofalowym, natomiast siarka siarczanowa została oznaczona w roztworach wodnych po przeprowadzonych testach wymywalności i zestawiona w tabeli 1 również jako siarczany.

2. Wyniki zawartości rtęci i siarki w badanych próbkach i ich analiza

Tabela 1 prezentuje wyniki badań zawartości siarki oraz rtęci całkowitej, a także potencjalną zawartość rtęci i siarki, jaka może być wymywana z odpadów nagromadzonych na składowisku i wprowadzana do środowiska gruntowo-wodnego (siarka została podana w przeliczeniu na jon siarczanowy).

Całkowita zawartość siarki w odpadach zdeponowanych na hałdzie przed kilkunastoma laty kształtuje się w szerokich granicach (tab. 1, rys. 2). Często obserwuje się niższe zawartości siarki w próbkach pobranych bliżej powierzchni niż w próbkach pobranych nieco głębiej. W próbkach pobranych najpłycej (na głębokości 0,2–0,3 m p.p.t.) oznaczona zawartość siarki całkowitej kształtuje się od 2891 do 32 668 mg/kg (od 0,29 do 3,27%), osiągając uśrednioną wartość na poziomie 16 750 mg/kg (1,67%). W próbkach pobranych na głębokości 0,4–0,7 m p.p.t. oznaczona zawartość siarki całkowitej kształtuje się w zdecydowanie zróżnicowanych granicach od 847 do 95 028 mg/kg (od 0,08 do 9,50%), osiągając wyższą wartość uśrednioną na poziomie 43 557 mg/kg (4,35%). Wyniki badań zawartości siarki całkowitej na składowiskach GZW podawane w literaturze także wskazują na wyraźną zmienność tej wartości przy wartości średniej na poziomie 1% (Twardowska 1981; Twardowska i in. 1988; Kłojzy-Karczmarczyk 2003).



Rys. 2. Zawartość siarki całkowitej oraz siarki siarczanowej w próbkach stałych oraz wyciągach wodnych z odpadów górniczych z nieczynnej hałdy KWK „Siersza”

Fig. 2. Total sulphur and sulphate sulphur content in solid samples and water extracts from the tailings of the disused “Siersza” coal mine heap

Zawartość oznaczonych siarczanów w wyciągach wodnych jest także zróżnicowana, a ich wartość uśredniona kształtuje się na poziomie około 1500 mg/dm^3 (rys. 2). Krótko mówiąc, im niższa zawartość siarki całkowitej, tym niższa jest wymywalność tego składnika z odpadów. W próbkach pobranych najpłycej zależność ta jest mniej widoczna w porównaniu z próbkami pobranymi głębiej. Wymywalność siarczanów jest wysoka i przekracza w większości przypadków warunki graniczne, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi (Dz.U. 2006 nr 137 poz. 984 oraz Dz.U. 2009 nr 27 poz. 169). Tylko pojedyncze próbki pobrane bezpośrednio z powierzchni wykazują wymywalność siarczanów na poziomie kilku mg/dm^3 , co może sugerować miejscowe wyplukanie związków siarki z powierzchni hałdy w wyniku zachodzących procesów i przemian oraz oddziaływania czynników atmosferycznych po wielu latach.

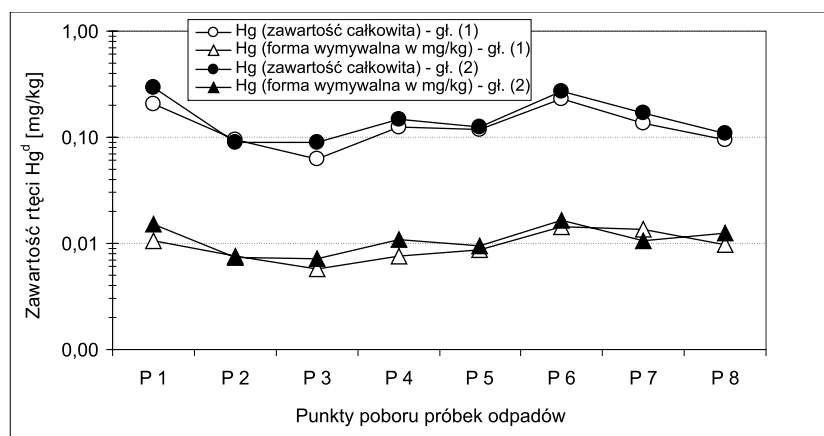
Poza pojedynczymi przypadkami, wymywalność siarczanów w trakcie ekstrakcji jedno-stopniowej jest wysoka i kształtuje się na poziomie kilkunastu–kilkudziesięciu procent w stosunku do zawartości siarki całkowitej. Należy zaznaczyć, że zawartość siarki siarczanowej w odpadach bezpośrednio z produkcji („świeżych”) jest niska i nie przekracza 5% w stosunku do całkowitej zawartości pierwiastka (Twardowska i in. 1988). Zwiększenie obecności siarczanów w odpadach poddanych wieloletniemu składowaniu, co z kolei wiąże się ze zwiększoną wymywalnością i często obserwowanym wieloletnim zanieczyszczeniem siarczanami środowiska wodnego, jest wynikiem przemian zachodzących w bryle zwałowiska na przestrzeni czasu.

Zawartość rtęci w badanych odpadach z warstwy przypowierzchniowej hałdy górniczej wykazuje zmienność (tab. 1, rys. 3), podobnie jak w badaniach prowadzonych i podawanych w literaturze dla próbek węgla. Całkowita zawartość rtęci w odpadach deponowanych na hałdzie kształtuje się w granicach od 0,0622 do 0,2272 mg/kg dla próbek pobieranych z warstwy

najpłytszej oraz od 0,0897 do 0,2987 mg/kg dla próbek pobieranych z warstwy głębszej. Wartości uśrednione wynoszą odpowiednio 0,132 mg/kg oraz 0,266 mg/kg. Pojedyncze badania prowadzone były także w roku 2010 w tym rejonie i wykazywały one zbliżone zawartości rtęci całkowitej (Klojzy-Karczmarczyk i Mazurek 2010). Wykazane zawartości rtęci całkowitej w odpadach sezonowanych od wielu lat są porównywalne z zawartością podawaną w pracy A. Michalskiej i B. Białeckiej (2012) dla odpadów pochodzących z bezpośredniej produkcji (w zależności od rodzaju odpadów wartości uśrednione wynoszą od 0,086 do 0,127 mg/kg), co może wskazywać na niską wymywalność związków rtęci.

Praktycznie niemożliwe jest porównanie zawartości rtęci w odpadach z hałdy z zawartością rtęci w węglu wydobywanym przed laty. W odniesieniu do zawartości rtęci w pokładach aktualnie eksploatowanych węgla we wschodniej części GZW zawartość rtęci w analizowanych odpadach jest wyższa. W obszarze tym pomierzona, w ramach wcześniejszej pracy autorów, zawartość rtęci całkowitej w węglach (w stanie powietrzno-suchym przy wilgotności próbek 1,3–4,7%) mieści się w granicach od 0,0029 do 0,2987 mg/kg, przyjmując średnią wartość na poziomie 0,051 mg/kg. W części centralnej i zachodniej wartość średnia zawartości rtęci w węglach także jest niższa i kształtuje się na poziomie 0,090 mg/kg (Klojzy-Karczmarczyk i Mazurek 2013). Należy podkreślić, że wyższa zawartość rtęci w odpadach jest obserwowana jedynie przy przyjętych w pracy założeniach a obserwacje i poglądy spotykane w literaturze mogą być odmienne.

Zawartość formy wymywalnej rtęci w wyciągach wodnych jest mało zróżnicowana, a ich wartość uśredniona kształtuje się na poziomie 0,001 mg/dm³ (rys. 2). Im niższa zawartość rtęci całkowitej, tym niższa jest wymywalność tego składnika z odpadów we wszystkich analizowanych próbkach. Wymywalność rtęci kształtuje się w przedziale od 5 do 11% w odniesieniu do zawartości całkowitej i nie przekracza warunków granicznych, jakie należy spełnić przy

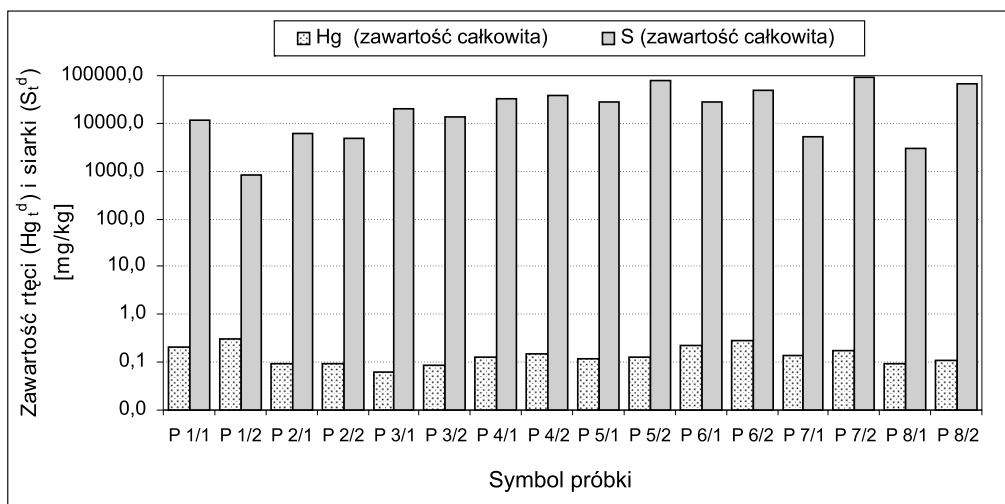


Rys. 3. Zawartość rtęci całkowitej oraz formy wymywanej w próbkach stałych oraz wyciągach wodnych z odpadów górniczych z nieczynnej hałdy KWK „Siersza”

Fig. 3. Total mercury and leachable form content in solid samples and water extracts from the tailings of the disused “Siersza” coal mine heap

wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi (Dz.U. 2006 nr 137 poz. 984 oraz Dz.U. 2009 nr 27 poz. 169).

Oddzielnym zagadnieniem jest próba określenia możliwości wzajemnego powiązania między występowaniem rtęci i siarki w odpadach zgromadzonych od lat na zwałowiskach. Na podstawie przeprowadzonych badań nie można jednak sformułować wniosków o prawidłowości współwystępowania rtęci i siarki w materiale badawczym (rys. 4). W węglach, a tym samym w odpadach węglowych, rtęć występuje w wielu formach. Większość związków rtęci w węglach (60–70%) pojawia się w połączeniach z siarką w postaci domieszek do pirytu FeS_2 oraz jako siarczki rtęci HgS . Rtęć występuje także jako składnik frakcji organicznej w węglach, co stanowi pozostałe 30–40% (m.in. Bojakowska i Sokołowska 2001; Głodek i Pacyna 2007). Brak korelacji pomiędzy występowaniem w próbkach siarki oraz rtęci jest potwierdzeniem dużego zróżnicowania związków rtęci w węglach i odpadach węglowych, a także odmiennych procesów decydujących o przemianach związków rtęci oraz związków siarki zachodzących w czasie.



Rys. 4. Zawartość rtęci i siarki całkowitej w odpadach zdeponowanych na nieczynnej hałdzie KWK „Siersza”

Fig. 4. Total mercury and sulphur in the waste deposited in the disused “Siersza” coal mine heap

Podsumowanie i wnioski

Składowiska odpadów górniczych (zwałowiska, hałdy) to obiekty, które charakteryzują się zmiennym składem i uziarnieniem materiału, a warunki panujące w bryle przekształcają się z czasem w wyniku procesów wietrzenia fizycznego i chemicznego. Analizie zawartości związków rtęci oraz siarki poddano materiał zgromadzony w przypowierzchniowym odcinku

profilu hałdy górniczej, jaka pozostała po zamkniętej kopalni węgla KWK „Siersza” w Trzebini. Czas sezonowania odpadów przekracza 15 lat.

Na podstawie przeprowadzonych analiz stwierdza się, że w badanych odpadach z warstwy przypowierzchniowej hałdy górniczej całkowita zawartość siarki jest zdecydowanie zróżnicowana. Z upływem szeregu lat zwiększa się udział siarki siarczanowej w odpadach górniczych, co istotnie wpływa na możliwość zanieczyszczenia wód podziemnych. Równocześnie zmniejsza się w odpadach zawartość siarki całkowitej w wyniku stałego przepłukiwania warstw odpadowych i transportu zanieczyszczeń w podłoże.

Mniejsze zróżnicowanie obserwowane jest dla zawartości rtęci. Obecność rtęci na przestrzeni lat jest raczej niezmienna, a wymywalność pozostaje na poziomie jak dla węgla kamiennych oraz odpadów górniczych bezpośrednio z produkcji. Obserwowana zmienność zawartości poszczególnych składników może być dodatkowo wynikiem niejednorodności materiału i może zależeć od miejsca pobrania próbki.

Na podstawie przeprowadzonych badań nie można sformułować wniosków o współwystępowaniu rtęci i siarki w materiale badawczym. Różnorodność występujących w substancji mineralnej oraz organicznej form rtęci może być przyczyną braku istotnej korelacji. Z kolei brak korelacji pomiędzy występowaniem w próbkach siarki oraz rtęci może wynikać ponadto z odmienności procesów decydujących o przemianach związków rtęci i siarki.

Wnioski obserwowane w ramach podjętych badań zostały sformułowane dla przyjętych założeń metodycznych pracy, a obserwacje innych autorów mogą być odmienne ze względu na różnorodność środowiska. Charakterystyka pobranych próbek jest jednak doskonałym elementem poznawczym w zakresie tworzenia całościowego obrazu zagrożenia dla środowiska gruntowo-wodnego pochodzącego ze starych, nieeksploatowanych już od wielu lat obiektów.

Praca została zrealizowana w ramach prac statutowych IGSMiE PAN

Literatura

- [1] BOJAKOWSKA, I. i SOKOŁOWSKA, G. 2001. Rtęć w kopalniach wydobywanych w Polsce jako potencjalne źródło zanieczyszczenia środowiska. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego* 394, s. 5–54.
- [2] CHMIELNIAK i in., 2012 – CHMIELNIAK, T., MISZTAL, E., KMIEĆ, M. i MAZUREK, I. 2012. Rtęć w węglach stosowanych w polskim sektorze energetycznym. Wydawnictwo Górnicze, *Karbo* nr 3, s. 154–163.
- [3] GŁODEK, A. i PACYNA, J.M. 2007. Możliwości redukcji emisji rtęci ze spalania węgla. *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów* t. 4, nr 2, s. 53–63.
- [4] KŁOJZY-KARCZMARCZYK, B. 2003. Zastosowanie odpadów energetycznych w ograniczaniu transportu zanieczyszczeń ze składowisk odpadów górniczych. *Studia, Rozprawy, Monografie* Nr 117. Kraków: Wyd. IGSMiE PAN.
- [5] KŁOJZY-KARCZMARCZYK, B. i MAZUREK, J. 2010. Rtęć w gruntach w otoczeniu wybranych składowisk odpadów górnictwa węglowego. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 13, z. 2, s. 245–251, Wyd. IGSMiE PAN.

- [6] KLOJZY-KARCZMARCZYK, B. i MAZUREK, J. 2013. Studies of mercury content in selected coal seams of the Upper Silesian Coal Basin (Badania zawartości rtęci w wybranych pokładach węgla kamiennego Górnośląskiego Zagłębia Węglowego). *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* t. 29, z. 4, s. 95–106.
- [7] MICHALSKA, A. i BIAŁECKA, B. 2012. Zawartość rtęci w węglu i odpadach górniczych. *Prace Naukowe GIG – Górnictwo i Środowisko* Nr 3/12, pp. 73–87.
- [8] OKOŃSKA A. i in., 2013 – OKOŃSKA, A., URUSKI, Ł., GÓRECKI, J. i GOŁAŚ, J. 2013. Metodyka oznaczania zawartości rtęci całkowitej w węglach energetycznych. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* t. 29, z. 2, s. 39–50.
- [9] ROSIK-DULEWSKA, C. i KARWACZYŃSKA, U. 2008. Metody ługowania zanieczyszczeń z odpadów mineralnych w aspekcie ich zastosowania w budownictwie hydrotechnicznym. *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection)*, Środkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska, t. 10, s. 205–219.
- [10] SKARŻYŃSKA, K.M. 1997. *Odpady powęglowe i ich zastosowanie w inżynierii lądowej i wodnej*. Kraków: Akademia Rolnicza.
- [11] SZCZEPAŃSKA, J. i in. 1996 – SZCZEPAŃSKA, J., QUAN, N.A. i MALCZYK, A. 1996. Ocena szybkości rozkładu siarczków żelaza w odpadach górnictwa węglowego GZW na podstawie badań modelowych w naturalnym cyklu hydrogeologicznym. *Ekoinżynieria* nr 6, Polskie Towarzystwo Inżynierii Ekologicznej.
- [12] SZCZEPAŃSKA, J. 1987. Zwałowiska odpadów górnictwa węgla kamiennego jako ogniska zanieczyszczeń środowiska wodnego. *Zeszyty Naukowe AGH, Geologia* nr 35, Kraków.
- [13] SZCZEPAŃSKA, J. i KRAWCZYK, J. 1994. Ocena warunków migracji jonu Cl⁻ w strefie aeracji składowiska odpadów górniczych GZW. Badania w obiekcie modelowym. *Materiały konferencyjne Ekologia w górnictwie a geofizyka*, s. 243–251, Ustroń.
- [14] TWARDOWSKA, I. i in. 1988 – TWARDOWSKA, I., SZCZEPAŃSKA, J. i WITCZAK, S. 1988. Wpływ odpadów górnictwa węgla kamiennego na środowisko wodne. Ocena zagrożenia, prognozowanie, zapobieganie. *Prace i Studia* 35. PAN, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska.
- [15] TWARDOWSKA, I. 1981. Mechanizm i dynamika ługowania odpadów karbońskich na zwałowiskach. *Prace i Studia* 25. PAN, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska.
- [16] WITCZAK, S. i POSTAWA, A. 1993. Ocena szybkości ługowania siarczków z płonych skał karbońskich deponowanych na składowiskach Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, na podstawie badań lizymetrycznych. Komisja Nauk Mineralogicznych PAN, *Prace Mineralogiczne* nr 84, Kraków.
- [17] ZAJĄC, E. i ZARZYCKI, J. 2013. Wpływ aktywności termicznej zwałowiska odpadów węgla kamiennego na rozwój roślinności. *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection)*, Środkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska t. 15, s. 1862–1880.

Study of mercury and sulphur content in the waste from a disused coal mine waste heap

Abstract

The production of coal has left a number of mine waste dumps which differ in terms of structure and age (waste heaps, stockpiles). Heaps of mining waste are characterised by a variable composition and particle size distribution of the material, and the conditions prevailing in the dump change over time as a result of processes of physical and chemical weathering. The aim of this study is to identify the content of mercury and sulphur in the total and sulphate form (leached into the water environment) within the profile of the mining heap from the disused "Siersza" coal mine in Trzebina. Seasoning time of the waste in this location exceeds 15 years. The majority of the heap has not been reclaimed; however, the area has already partly managed to integrate into the landscape through natural processes. The material intended for the analyses was sampled in the subsurface section of the heap from two depth ranges – 0.2 to 0.3 m below ground level and 0.4 to 0.7 m below ground level.

The samples were analysed for total mercury compound and sulphur compound content. Tests were carried out on the samples in air-dry condition, and the obtained data were converted to a dry state (Hg^d , S^d) reported in mg/kg DM. Additionally, the amount of mercury and sulphur compounds potentially leached to the soil-water environment was determined. Analyses of the amount of leaching waste for individual samples were conducted via a static method using a basic 1:10 test. Based on these analyses, it may be concluded that in the examined waste from the subsurface horizon of the mining heap, the total sulphur and sulphate content in water extracts varies significantly in certain points. Less variation is observed for mercury content. The characteristics of the analysed samples provide excellent cognitive material in the development of a comprehensive image of soil-water environment hazards originating from such facilities that have been out of use for many years.

Total sulphur content in the waste deposited in the heap over ten years ago covers a wide range with an average value of between 1.67% and 4.35%, depending on the depth of the sample. Generally, lower sulphur content in the samples closer to the surface can be observed than in the samples collected somewhat deeper. The content of the determined sulphates in water extracts is high, averaging about 1,500 mg/dm³ and in most cases exceeding the limit values to be met when sewage is discharged into water or soil. The increasing content of sulphates in the waste and their high leachability – reaching several tens of percent relative to the total content – is the result of the changes taking place in the body of the heap over time. The total amount of mercury in the waste deposited in the heap is at an average level of 0.132 mg/kg to 0.266 mg/kg. It is also important to determine the possibility of correlations between the occurrence of mercury and sulphur compounds in the waste accumulated in the dumps over periods of many years. However, conclusions about the conditions for the co-occurrence of mercury and sulphur in the examined material cannot be made based on the conducted study. A lack of correlation between the occurrence of sulphur and mercury in the samples confirms a notable diversity of mercury compound content in coals and coal wastes as well as different processes affecting the transformation of mercury compounds and sulphur compounds.

KEY WORDS: coal mining, disused mine heaps, waste, mercury, sulphur, total content, leachable form

