Zeszyty Naukowe

Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią
Polskiej Akademii Nauk

rok 2016, nr 95, s. 227–242

Beata KLOJZY-KARCZMARCZYK*, Janusz MAZUREK**, Jarosław STASZCZAK**

Analiza jakości odpadów z nieczynnej hałdy górnictwa węgla kamiennego w odniesieniu do wymagań stawianych odpadom wydobywczym obojętnym

Streszczenie: Wytwarzanie odpadów wydobywczych jest nieodłącznym elementem wydobycia i wzbogacania surowców, w tym węgla kamiennego. Wydobycie węgla kamiennego przez lata pozostawiło wiele obiektów, w postaci różnych pod względem strukturalnym i wiekowym, do składowania odpadów pogórniczych (hałd, zwałowisk). Obiekty te charakteryzują się zmiennym składem i uziarnieniem materiału, a warunki panujące w bryle zmieniają się w czasie, w wyniku procesów wietrzenia fizycznego i chemicznego. W ostatnich latach znaczenie gospodarcze skał płonnych towarzyszących wydobyciu węgla uległo zmianie i obecnie coraz częściej traktowane są one nie jako odpady, ale jako źródło surowców mineralnych do wykorzystania gospodarczego. W pracy przedstawiono analizę dostępnych danych literaturowych w zakresie jakości odpadów wydobywczych, zarówno tych przeznaczonych do gospodarczego wykorzystania, jak też zgromadzonych na hałdach. Przeprowadzono rozpoznanie jakości odpadów górniczych w profilu hałdy górniczej, jaka pozostała po zamkniętej kopalni węgla kamiennego Siersza w Trzebini. Wiek składowanych odpadów przekracza w tym miejscu 15 lat. Powierzchnia hałdy w większości jest już zrekultywowana, a ponadto obszar ten częściowo zdążył się już wkomponować w krajobraz na drodze naturalnej sukcesji. 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. Analizie poddano materiał w odniesieniu do parametrów i ich wartości granicznych stawianych dla odpadów wydobywczych zaliczanych do odpadów obojętnych. Próbki przebadano zatem na obecność siarki oraz arsenu, kadmu, kobaltu, chromu, miedzi, rtęci, molibdenu, niklu, ołowiu, wanadu oraz cynku. Analizie poddano zawartość składników w formie całkowitej oraz wymywalnej. Badania wielkości wymywania składników 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 poszczególnych pierwiastków jest zdecydowanie zróżnicowana w punktach poboru. 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. Zasadniczo obserwuje się niższe zawartości siarki w próbkach pobranych bliżej powierzchni niż w próbkach pobranych głębiej w profilu hałdy. Całkowita zawartość arsenu w odpadach deponowanych na hałdzie kształtuje się na uśrednionym poziomie 6,39 mg/kg, kadmu 1,90 mg/kg, kobaltu 7,18 mg/kg, chromu 116,19 mg/kg, miedzi 41,6 mg/kg,

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

rtęci 0,15 mg/kg, molibdenu 1,02 mg/kg, niklu 30,9 mg/kg, ołowiu 138,9 mg/kg, wanadu 86,9 mg/kg oraz cynku 477,4 mg/kg. Na podstawie przeprowadzonych badań nie można jednak sformułować wniosków o prawidłowości współwystępowania siarki i pozostałych pierwiastków w materiale badawczym. Otrzymane wyniki nie pozwalają na zaliczenie badanych odpadów do odpadów wydobywczych obojętnych, przede wszystkim ze względu na częste przekroczenia siarki oraz ołowiu i cynku w materiale oraz (w odniesieniu do wielkości wymywania) dodatkowo kadmu, chromu, miedzi, rtęci i niklu.

Słowa kluczowe: górnictwo węgla kamiennego, odpady wydobywcze, hałda górnicza kopalni Siersza, metale, zawartość całkowita, wymywalność

Analysis of the quality of waste from coal mining in relation to the requirements for inert mining waste

Abstract: Production of mining waste is inherent to the mining and enrichment of raw materials, including hard coal. Hard coal production over the years has left a number of objects in the form of variable, in terms of structure and age, mining waste storage facilities (heaps, dumps). These objects are characterized by varying composition and particle size distribution of the material and the conditions prevailing in the solid change over time as a result of physical and chemical weathering processes. In recent years, the economic importance of gangue accompanying coal production has changed and now more and more often it is treated not as waste but as a source of mineral resources for economic use. The paper presents an analysis of the available literature data on the quality of mining waste, both those intended for economic use and accumulated in dumps and heaps. Identification of the quality of mining waste was conducted in the profile of the dump, which remained after the closed Siersza hard coal mine in Trzebinia. The age of stored waste in this location is over 15 years. A majority of the dump's surface is already reclaimed, and in addition the area has partly already managed to integrate into the landscape through natural reclamation. The material intended for the analyses was collected at the near-surface section of the heap's profile, from two depth intervals: from 0.2 to 0.3 m below ground level and from 0.4 to 0.7 m below ground level. The material was analyzed in relation to the parameters and limits set for mining waste classified as inert waste. Therefore, the samples were examined for the presence of sulfur and arsenic, cadmium, cobalt, chromium, copper, mercury, molybdenum, nickel, lead, vanadium, and zinc. The contents of the components in the total and leachable form was analyzed. The testing of elements leaching from each sample was determined using the static method with the basic 1:10 test. Based on the conducted analyses, it is concluded that the tested waste from the near-surface layer of the mining dump has a strongly variable total content of individual elements, depending on the sampling sites location. The total sulfur content in the waste deposited in the dump more than a dozen years ago reaches a wide range of values, with an average at 1.67% and 4.35%, depending on the depth of the collection. In general, a lower sulfur content is observed in the samples closer to the surface than in the samples collected somewhat deeper in dump. The total arsenic content in the waste deposited in the heap is at an average level of 6.39 mg/kg, cadmium 1.90 mg/kg, cobalt 7.18 mg/kg, chromium 116.19 mg/kg, copper 41.6 mg/kg, mercury 0.15 mg/kg, molybdenum 1.02 mg/kg, nickel 30.9 mg/kg, lead 138.9 mg/kg, vanadium 86.9 mg/kg and zinc 477.4 mg/kg. Based on the conducted studies, one cannot make conclusions about the accuracy of the coexistence of sulfur and other elements in the tested material. The obtained results do not allow for the inclusion of the tested waste into the category of inert mining waste, mainly due to the exceedance of sulfur, lead and zinc content in the material and (in relation to the leaching) also cadmium, chromium, copper, mercury and nickel.

Keywords: hard coal mining, mining waste, Siersza mining dump, metals, the total content, leaching

Wprowadzenie

Wytwarzanie materiału odpadowego jest nieodłącznym elementem przemysłu górnictwa węglowego. Powstające odpady wydobywcze to głównie skały płonne usuwane na etapie przygotowania złoża oraz odpady związane z wydobyciem i przeróbką tego surowca a zaklasyfikowane do grupy 01 (m.in. Klojzy-Karczmarczyk i in. 2016; Góralczyk, red. 2011;

Baic i Witkowska-Kita 2011; Bojarska i Bzowski 2012). Wydobycie węgla kamiennego przez lata pozostawiło wiele obiektów składowania odpadów pogórniczych (hałd, zwałowisk) różnych, pod względem strukturalnym i wiekowym. Obiekty te charakteryzują się zmiennym składem i uziarnieniem materiału, a warunki panujące w bryle zmieniają się w czasie w wyniku procesów wietrzenia fizycznego i chemicznego. Znaczenie gospodarcze skał płonnych towarzyszących wydobyciu węgla uległo ostatnio zmianie i obecnie coraz częściej traktowane są one nie jako odpady, ale jako źródło surowców mineralnych przeznaczonych do zagospodarowania w różnych procesach.

W każdym przypadku zagospodarowania skały płonnej i/lub pozostałych odpadów wydobywczych, niezmiernie ważnym elementem jest zapewnienie, że planowane działanie nie spowoduje bezpośredniego zagrożenia szkodą w środowisku. W przypadku produktów lub odpadów sektora wydobywczego górnictwa węgla kamiennego między innymi zawartość siarki oraz poszczególnych metali ma duże znaczenie dla przewidywania potencjalnego oddziaływania na środowisko gruntowo-wodne, co znalazło odzwierciedlenie w rozporządzeniu, które pozwala zaklasyfikować odpady wydobywcze do odpadów obojętnych (Dz.U. z 2011 r. Nr 175, poz. 1048). Analizie poddano zatem materiał w odniesieniu do parametrów i ich wartości granicznych stawianych dla odpadów wydobywczych zaliczanych do odpadów obojętnych z uwzględnieniem zawartości siarki oraz arsenu, kadmu, kobaltu, chromu, miedzi, rtęci, molibdenu, niklu, ołowiu, wanadu oraz cynku. Cechą charakterystyczną odpadów powęglowych jest zdecydowane zróżnicowanie zawartości poszczególnych elementów. W węglach, a tym samym odpadach węglowych, występuje znaczne zróżnicowanie zawartości siarki oraz metali ciężkich, które są przedmiotem badań i analiz prezentowanych w różnych doniesieniach literaturowych (m.in. Bojakowska i Sokołowska 2001; Okońska i in. 2013; Chmielniak i in. 2012; Michalska i Białecka 2012; Klojzy-Karczmarczyk i Mazurek 2013).

W pracy przedstawiono analizę dostępnych danych literaturowych w zakresie jakości odpadów wydobywczych, zarówno tych przeznaczonych do gospodarczego wykorzystania, jak też zgromadzonych na hałdach, ale mogących być przedmiotem procesu odzysku. Przeprowadzono rozpoznanie jakości odpadów górniczych w profilu hałdy górniczej, jaka pozostała po zamkniętej kopalni węgla kamiennego Siersza w Trzebini. Wiek składowanych odpadów wydobywczych przekracza w tym miejscu 15 lat, co zdecydowanie wpływa na kształtowanie się zawartości poszczególnych pierwiastków w bryle składowiska zarówno w formie całkowitej, jak i wymywalnej.

1. Zestawienie badań odpadów wydobywczych

Na podstawie dostępnych danych literaturowych (Korban 2011; Bzowski i Dawidowski 2013; Klojzy-Karczmarczyk i Mazurek 2014; Gruchot i in. 2015; Dziok i in. 2015; Jabłońska-Czapla i in. 2015b; Kicińska i Kosa 2016; Klojzy-Karczmarczyk i in. 2016a) można stwierdzić, że odpady wydobywcze charakteryzują się znacznym zróżnicowaniem zawartości siarki oraz metali ciężkich, podobnie jak analizowane w różnych pracach węgle. W tabeli 1 zestawiono pozyskane dane literaturowe z podziałem na charakter i wiek odpadów obrazujące całkowitą zawartość poszczególnych pierwiastków. Analizie poddano pierwiastki wytypowane w rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie kryteriów za-

liczania odpadów wydobywczych do odpadów obojętnych (Dz.U. z 2011r. Nr 175, poz. 1048). Analizowane dane wykazują zdecydowane rozbieżności podawanych wyników, a zawartości pierwiastków kształtują się w bardzo szerokich zakresach. Szerokie granice zmienności wykazuje całkowita zawartość siarki przyjmując wartości od 0,08 % do 9 % dla odpadów z różnych obiektów. Obserwowane zróżnicowanie analizowanych wyników jest wynikiem różnorodności badanego materiału oraz ich wieku, co niewątpliwie jest związane z procesami zachodzącymi w bryle składowiska (m.in. Twardowska i in. 1988; Witczak i Postawa 1993; Szczepańska i Krawczyk 1994; Klojzy-Karczmarczyk 2003; Strzyszcz i in. 2009; Klojzy-Karczmarczyk i Mazurek 2014; Jabłońska-Czapla i in. 2015a). Z upływem lat, w wyniku procesów fizykochemicznych i zachodzących przemian, zwiększa się udział siarki siarczanowej w całkowitej zawartości siarki w odpadach górniczych, co istotnie wpływa na możliwość transportu zanieczyszczeń w podłoże. Zróżnicowanie obserwowane jest także dla zawartości analizowanych pozostałych pierwiastków, ale w znacząco mniejszym zakresie, przy czym największą zmienność wykazuje zawartość cynku. Szeroki przedział zawartości tego pierwiastka w odpadach podaje praca A. Kicińskiej i B. Kosy (2016), od 0,006 do 33471 mg/kg s.m. Badania prowadzone były dla tego samego obiektu, który jest przedmiotem analizy w prezentowanej pracy, czyli hałdy nieczynnej kopalni Siersza. Wartości cynku pomierzone przez innych autorów również wykazują zróżnicowanie, jednak nie w tak szerokim zakresie i mieszczą się w granicach od 82,8 do 2102,3 mg/kg s.m. (tab. 1).

TABELA 1. Zestawienie badań zawartości całkowitej pierwiastków w odpadach wydobywczych na podstawie literatury (wybrane dane)

TABLE 1. Summary of tests total content of elements in mining waste on the basis of other studies (selected data)

Charakter badanego materiału i pochodzenie oraz źródło danych	Zawartość całkowita [mg/kg]
Łupek ze zwałowiska KWK (wg Korban 2011)	S: 7233,1; Cr: 30,0; Cu: 81,3; Ni: 26,0; Pb: 77,6; Zn: 82,8
Odpady wydobywcze z kopalni LW „Bogdanka" (dane z lat 1996–2012) (wg Bzowski i Dawidowski 2013)	As: < 2–11; Cd: < 2; Co: < 3–147; Cr: 51–137; Cu: < 2–96; Hg: < 1; Mo: < 2; Ni: < 2–87; Pb: 8–71; Zn: 80–186
Odpady z hałdy nieczynnej kopalni Siersza (wg Klojzy-Karczmarczyk i Mazurek 2014)	S: 847-95028; Hg: 0,0622–0,2987
Osad pobrany na wlocie rury dolotowej do osadnika wód dołowych (wg Gruchot i in. 2015)	Cd: 1,97; Cr: 6,82; Cu: 11,06; Ni: 10,37; Pb: 85,78; Zn: 178,01
Odpady z procesu wzbogacania węgli (ciecze ciężkie, osadzarki, flotacja) (wg Dziok i in. 2015)	S: 1200–10600; Hg: 0,055–0,249
Materiał skalny zwału Hałda Ruda (wg Jabłońska-Czapla i in. 2015b)	As: 8,1; Cd: 14; Co: 25; Cr: 311; Cu: 86; Mo: 3,2; Ni: 85; Pb: 172; V: 136; Zn: 750
Odpady z hałdy górniczej nieczynnej kopalni Siersza (wg Kicińska i Kosa 2016)	Cd: 1,06–8,8; Pb: 3,45–5,2; Zn: 0,006–33471
Skała płonna ZG Janina (wg Klojzy-Karczmarczyk i in. 2016a)	S: 163–6014; As: 1,8–15,9; Cd: 0,025–0,085; Co: 10,6–20,6; Cr: 60,0–1482,4; Cu: 23,8–52,3; Hg: < 0,01–0,01; Mo: < 0,03–0,07; Ni: 59,8–91,9; Pb: 17,1–49,3; V: 115,7–862,4; Zn: 37,6–79,6

Analizowane wyniki zawartości całkowitej, w świetle rozporządzenia w sprawie kryteriów zaliczania odpadów wydobywczych do odpadów obojętnych (Dz.U. z 2011r. Nr 175, poz. 1048) nie pozwalają na zaliczenie odpadów wydobywczych górnictwa węgla kamiennego do tej grupy ze względu na ponadnormatywną zawartość siarki, cynku, ołowiu i ponadto kadmu, chromu, niklu, kobaltu i wanadu.

Należy podkreślić, że świeżo deponowane odpady zawierają tylko część zanieczyszczeń, które mogą być wynoszone do środowiska gruntowo-wodnego w otoczeniu składowisk. Wymywalność związków z odpadów o krótkim czasie ekspozycji będzie zatem znacząco niższa od wymywalności zanieczyszczeń z odpadów o dłuższym czasie składowania. Następnie w wyniku długotrwałego wymywania pierwiastków z materiału, nastąpi obniżenie wymywalności, ale po wielu latach składowania. Szczególnie wyraźne jest opisywane zjawisko w przypadku wymywalności związków siarki, gdzie stężenie siarczanów w wyciągach wodnych 1:10 kształtuje się w granicach od poniżej 1 do ponad 4000 mg/dm^3 (Korban 2011; Bojarska i Bzowski 2012; Klojzy-Karczmarczyk i Mazurek 2014; Gruchot i in. 2015). Wartości pozostałych pierwiastków w analizowanych wyciągach wodnych 1:10 w dużej mierze spełniają warunki, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi (Dz.U. z 2014 r. poz. 1800). Obserwowana zmienność zawartości poszczególnych składników może być ponadto wynikiem niejednorodności materiału i może zależeć od miejsca pobrania próbki. Takie sugestie podawane są także w analizowanych publikacjach, a praca A. Kicińskiej i B. Kosy (2016) wyraźnie wiąże obserwację wysokich zawartości cynku w materiale odpadowym, z obecnością żużli pohutniczych w pobranych próbkach.

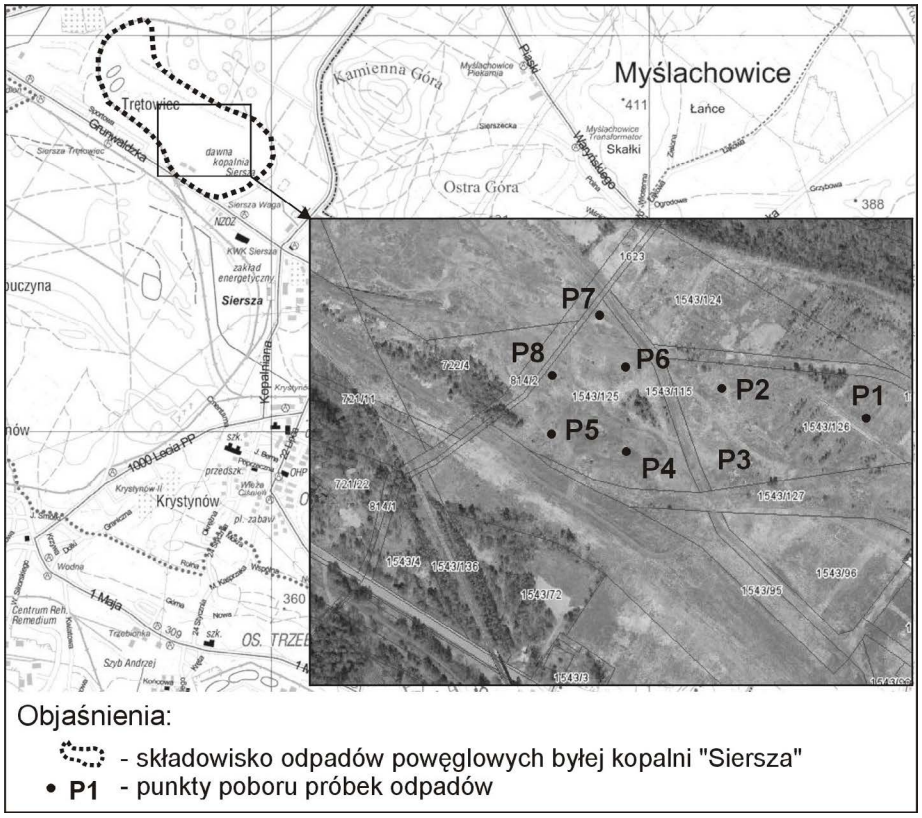
2. Badania zawartości pierwiastków w odpadach wydobywczych nieczynnej kopalni węgla kamiennego Siersza

2.1. Charakterystyka obszaru hałdy oraz metodyka badań

Obszarem badań prezentowanych w pracy jest nieczynna hałda odpadów powęglowych (hałda górnicza), jaka pozostała po zamkniętej kopalni węgla kamiennego 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 150–350 m. Próbki do badań pobierano w roku 2014, kiedy hałda znajdowała się w trakcie rekultywacji (Klojzy-Karczmarczyk i Mazurek 2010; 2014). Eksploatacja hałdy została definitywnie zakończona przed rokiem 2000. Odpady w obecnej formie zalegają na powierzchni hałdy co najmniej 15 lat i trudnym zadaniem jest uzgodnienie konkretnego kodu składowanych w tamtym okresie odpadów. Po takim czasie nastąpiło częściowe przeobrażenie odpadów pod wpływem warunków atmosferycznych. Rozpoznanie makroskopowe próbek odpadów wykazuje, że występują one w dużym udziale, jako frakcje drobne, co jest dodatkowym czynnikiem ułatwiającym zachodzenie procesów wietrzenia i przemian fizykochemicznych w bryle zwałowiska. Rozmieszczenie punktów opróbowania fragmentu hałdy byłej kopalni węgla Siersza, przedstawiono na rysunku 1. Próbki materiału odpadowego pobierano za pomocą próbników rdzeniowych firmy Eijkelkamp w przypowierzchniowym odcinku profilu hałdy, z dwóch przedziałów głębokości: od 20 do 30 cm p.p.t. (głębokość poboru (1)) oraz

od 40 do 70 cm p.p.t. (głębokość poboru (2)). Zróżnicowanie głębokości poboru próbek w poszczególnych punktach wraz z symbolami próbek podano w tabeli 2 oraz 3.

W pobranych próbkach oznaczono zawartość całkowitą metali oraz pozostałych pierwiastków siarki. Badania prowadzono dla próbek w stanie powietrzno-suchym a uzyskane wyniki przeliczono na stan suchy (C_{tot}^{d}) i podano w mg/kg s.m. (tab. 2). Uzyskane wyniki zestawiono z wartościami granicznymi, które pozwalają na zaliczenie lub nie do odpadów wydobywczych obojętnych zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska w sprawie kryteriów zaliczania odpadów wydobywczych do odpadów obojętnych (Dz.U. z 2011 r. Nr 175, poz. 1048). Maksymalna zawartość siarki siarczkowej w odpadach wydobywczych uznanych za obojętne może wynosić 0,1 lub 1%, jeżeli wskaźnik potencjału neutralizacji (NPR) jest większy niż 3. W nawiązaniu do innych badań autorów (Klojzy-Karczmarczyk i in. 2016a; Klojzy-Karczmarczyk i in. 2016b) przyjęto, że NPR jest większy od 3 i można założyć wartość graniczną dla siarki na poziomie 1%. Próbki przebadano ponadto na obecność



Rys. 1. Lokalizacja miejsc poboru próbek odpadów na hałdzie nieczynnej kopalni węgla Siersza w Trzebini (wg Klojzy-Karczmarczyk i Mazurek 2014; na podkładzie topograficznym: Mapa turystyczna Gminy Trzebinia 1:25000, Compass, Kraków 2010 oraz ortofotomapa: http://mapy.geoportal.gov.pl)

Fig. 1. Location of waste sampling sites on the dump of the former Siersza coal mine in Trzebinia (by Klojzy-Karczmarczyk i Mazurek 2014; on the substrate topography: Tourist Map Trzebinia Commune 1: 25000, Compass, Kraków 2010 and orthophotomap: http://mapy.geoportal.gov.pl)

pozostałych składników stosowanych do określenia charakteru odpadów wydobywczych, ujętych w cytowanym powyżej rozporządzeniu, tj. arsen, kadm, kobalt, chrom, miedź, rtęć, molibden, nikiel, ołów, wanad oraz cynk.

Dodatkowo wyznaczono wielkość potencjalnie wymywanych związków zanieczyszczających do środowiska gruntowo-wodnego. Badania wielkości wymywania składników z poszczególnych próbek określono metodą statyczną z zastosowaniem testu wymywalności 1:10 (test podstawowy; faza stała/ciecz = 1 kg/10 dm^3). Prowadzono ekstrakcje jednostopniową. Zestawienie uzyskanych wyników w jednostkach pomierzonych w mg/dm^3 przedstawiono w tabeli 3. Badania wymywalności poszczególnych elementów prowadzono zgodnie z Polską Normą z roku 2006 (PN-EN 12457-4). Uzyskane wyniki porównano z parametrami stawianymi w rozporządzeniach wydanych na podstawie ustawy Prawo wodne (tekst jednolity Dz.U. z 2015r. poz. 469 ze zmianami), dotyczących klasyfikacji wód podziemnych, wód powierzchniowych oraz jakości ścieków, a po przeliczeniu na wielkość wymywania porównano do wartości granicznych stawianych dla odpadów mogących być dopuszczonych do składowania na składowiskach odpadów obojętnych zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska (Dz.U. z 2015 r. poz. 1277). Wyniki oznaczeń analitycznych eluatu podane w mg/dm^3 przeliczono na uwalnianą ilość składnika zanieczyszczającego w odniesieniu do suchej masy próbki i podano w mg/kg suchej masy próbki (rys. 2 i 3), zgodnie z poniższym wzorem:

$$A = C \cdot (L/M_D)$$

gdzie:

- A – uwalniana ilość składnika zanieczyszczającego w mg/kg suchej masy, przy stosunku masy próbki do objętości wody 1:10 (1 kg/10 dm^3), tj. wielkość wymywania,
- C – oznaczone stężenie konkretnego składnika w eluacie [mg/dm^3],
- L – objętość użytej do wymywania wody [dm^3],
- M_D – sucha masa próbki analitycznej [kg].

Do przeprowadzenia oznaczeń rtęci wykorzystano dedykowany spektrometr absorpcji atomowej AMA 254 firmy Altec, natomiast do oznaczenia pozostałych pierwiastków wykorzystano spektrometr emisyjny ICP firmy Perkin-Elmer. Analizowane składniki zostały oznaczone po uprzedniej mineralizacji próbki w mineralizatorze mikrofalowym, natomiast zawartość formy wymywalnej oznaczono w roztworach wodnych będących efektem przeprowadzonych testów wymywalności.

2.2. Wyniki badań próbek odpadów i ich analiza

Tabela 2 prezentuje wyniki badań zawartości poszczególnych pierwiastków w formie całkowitej, natomiast tabela 3 wyniki testów wymywalności 1:10, określających potencjalną ilość zanieczyszczeń, jaka może być wymywana z odpadów nagromadzonych na składowisku i wprowadzana do środowiska gruntowo-wodnego.

Całkowita zawartość siarki w odpadach zdeponowanych na hałdzie zawiera się w szerokich granicach (tab. 2, rys. 2), co jest przedmiotem rozważań we wcześniejszej pracy

B. Klojzy-Karczmarczyk i J. Mazurka (2014). 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.) siarka całkowita występuje w ilościach od 2891 do 32 668 mg/kg (od 0,29 do 3,27%), przy średniej wartości około 16 750 mg/kg (1,67%). W próbkach pobranych na głębokości 0,4–0,7 m ppt zawartość siarki całkowitej jest bardziej zróżnicowana od 847 do 95 028 mg/kg (od 0,08 do 9,50%), osiągając wyższą wartość średnią 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 około 1% (m.in. Twardowska i in. 1988; Klojzy-Karczmarczyk 2003; Korban 2011).

Zawartość większości badanych metali i metaloidów w próbkach z obu przedziałów głębokości charakteryzuje się znaczą zmiennością. Średnie zawartości poszczególnych pierwiastków w próbkach pobieranych z głębokości 0,2–0,3 m kształtują się na poziomie (w mg/kg s.m.): As – 8,24, Cd – 2,75, Co – 6,94, Cr – 117,34, Cu – 44,7, Hg – 0,13, Mo – 1,33, Ni – 33,5, Pb – 170,0, V – 78,5, Zn – 709,2. Średnie zawartości pierwiastków w próbkach przedziału głębokości 0,4–0,7 m kształtują się na poziomie (w mg/kg s.m.): As – 4,54, Cd – 1,04, Co – 7,41, Cr – 115,05, Cu – 38,6, Hg – 0,16, Mo – 0,70, Ni – 28,4, Pb – 107,9, V – 95,3, Zn – 245,6. Z powyższego wynika, że najbardziej stabilną zawartością w profilu masy odpadów charakteryzuje się chrom (średnia z obu poziomów 116,19 mg/kg). Największe zróżnicowanie zawartości w poszczególnych próbkach wykazuje natomiast cynk (średnia z obu poziomów 477,4 mg/kg).

Uzyskane wyniki, w świetle rozporządzenia w sprawie kryteriów zaliczania odpadów wydobywczych do odpadów obojętnych (Dz.U. z 2011 r. Nr 175, poz. 1048) nie pozwalają na zaliczenie badanego materiału z hałdy kopalni Siersza do odpadów wydobywczych obojętnych ze względu na ponadnormatywną zawartość siarki, cynku i ołowiu. Przekroczenia dotyczą większości pobranych próbek w obu przedziałach głębokości, a ponadto występują pojedyncze przekroczenia arsenu, kadmu, chromu, miedzi i niklu (tab. 2).

Wyniki przeprowadzonych testów wymywalności (wymywania) zanieczyszczeń również charakteryzują się dużą zmiennością zawartości poszczególnych składników (tab. 3). Uśredniona zawartość siarczanów w wyciągach wodnych wynosi około 1500 mg/dm^3. Zauważalna jest prosta zależność ilości wymywanych siarczanów od zawartość siarki całkowitej w odpadach. W próbkach pobranych płycej zależność ta jest mniej widoczna w porównaniu z próbkami pobranymi głębiej (rys. 2 i 3). Wymywalność siarczanów, poza pojedynczymi próbkami pobranymi najpłycej, jest wysoka (do kilkudziesięciu procent zawartości siarki całkowitej) (Klojzy-Karczmarczyk i Mazurek 2014) i przekracza w większości przypadków wartości dopuszczalne dla ścieków wprowadzanych do wód lub do ziemi (Dz.U. z 2014 r. poz. 1800).

Zawartość metali i metaloidów w roztworach uzyskanych w wyniku testów wymywalności z próbek pobranych z obu przedziałów głębokości charakteryzuje się mniejszą zmiennością w stosunku do zmian ich zawartości całkowitej w próbkach. Średnie zawartości poszczególnych pierwiastków w eluacie z próbek pobieranych z głębokości 0,2–0,3 m ppt kształtują się na poziomie (w mg/dm^3): As – 0,007, Cd – 0,003, Co – 0,0102, Cr – 0,0639, Cu – 0,0425, Hg – 0,0010, Mo – 0,005, Ni – 0,027, Pb – 0,011, V – 0,0243, Zn – 0,38. Natomiast średnie zawartości pierwiastków w eluacie z próbek z przedziału głębokości 0,4–0,7 m kształtują się na poziomie (w mg/dm^3): As – 0,008, Cd – 0,006, Co – 0,0396, Cr – 0,0230,

TABELA 2. Wyniki badań zawartości całkowitej pierwiastków w próbkach odpadów pobranych na obszarze hałdy górniczej nieczynnej kopalni węgla kamiennego Siersza

TABLE 2. Results of elements total content study from the waste samples from the disused mining dump of the Siersza coal mine

Symbol próbki	Zawartość całkowita składników (C_{tot}^{d}) [mg/kg s.m.]											
	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg *	Mo	Ni	Pb	V	Zn	S *
P 1/1 (1)	32,20	3,77	6,67	31,43	29,4	0,20	3,18	30,8	240,7	46,6	800,7	11 286
P 1/2 (2)	13,46	2,88	4,89	27,91	35,7	0,30	1,63	21,7	209,0	34,8	720,7	847
P 2/1 (1)	6,31	6,16	7,22	34,28	59,1	0,10	0,86	29,1	226,5	44,0	1 313,7	6 096
P 2/2 (2)	10,90	1,19	8,66	38,37	46,2	0,09	1,13	31,8	71,6	51,7	322,4	4 926
P 3/1 (1)	1,61	3,59	10,22	102,35	28,7	0,06	<0,3	28,2	120,5	95,0	1 021,7	20 366
P 3/2 (2)	0,56	2,62	10,17	94,31	32,1	0,09	<0,3	25,8	105,6	96,9	438,4	13 429
P 4/1 (1)	<0,5	0,19	14,36	457,20	46,6	0,13	<0,3	62,1	122,2	321,4	62,2	32 668
P 4/2 (2)	<0,5	0,03	17,08	604,47	48,0	0,15	<0,3	69,0	108,2	399,9	53,3	37 451
P 5/1 (1)	7,41	0,43	4,67	53,20	23,8	0,12	4,57	66,3	67,0	37,1	35,4	28 624
P 5/2 (2)	2,39	0,69	7,40	32,70	22,1	0,13	0,89	26,0	43,1	36,7	303,7	78 174
P 6/1 (1)	11,03	0,89	3,68	217,07	43,0	0,23	0,87	9,4	131,9	31,4	62,5	26 980
P 6/2 (2)	2,96	0,39	4,11	41,22	46,7	0,27	0,40	16,5	91,6	37,7	35,3	49 571
P 7/1 (1)	3,81	4,23	4,19	11,64	106,2	0,13	<0,3	17,7	217,1	18,2	1 177,9	5 090
P 7/2 (2)	4,16	0,26	3,65	37,67	44,6	0,17	0,63	20,3	130,6	49,1	45,8	95 028
P 8/1 (1)	3,07	2,76	4,51	31,56	20,5	0,09	<0,3	24,8	234,0	34,4	1 199,7	2 891
P 8/2 (2)	1,42	0,24	3,35	43,72	33,6	0,11	<0,3	16,0	103,2	55,7	45,6	69 033
Wartości graniczne**	20	5	30	150	100	3	10	50	100	500	350	10 000

* Klojzy-Karczmarczyk i Mazurek 2014.

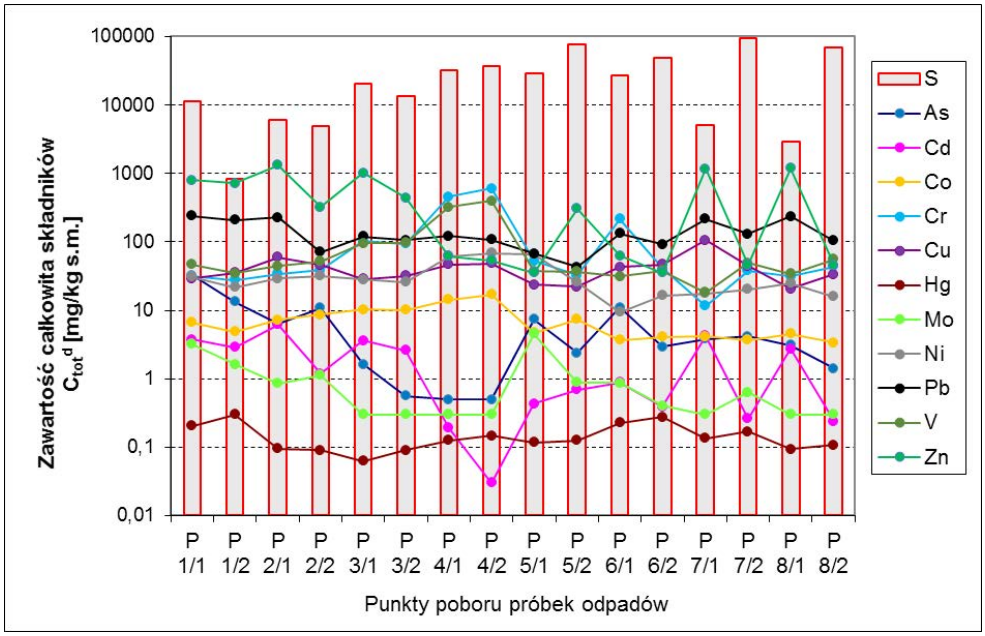
(1) głębokość poboru prób 0,2–0,3 m ppt; (2) głębokość poboru prób 0,4–0,7 m p.p.t.

Przekroczenie wartości granicznych (zaznaczono w szarych polach) zgodnie z rozp. MŚ w sprawie kryteriów zaliczania odpadów wydobywczych do odpadów obojętnych (Dz.U. z 2011 r. Nr 175, poz. 1048).

** Wartości dopuszczalne dla grupy B wg rozp. MŚ w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (Dz.U. z 2002 r., Nr 165, poz. 1359).

Cu – 0,1327, Hg – 0,0011, Mo – 0,005, Ni – 0,092, Pb – 0,017, V – 0,0725, Zn – 1,52. Uzyskane wyniki wskazują na znacznie mniejszą wymywalność metali i metaloidów (często poniżej 1% formy całkowitej, maksymalnie ok. 7%) w porównaniu do siarczanów. Różnice w wymywalności poszczególnych pierwiastków z obu poziomów opróbowania, oprócz cynku są również mniejsze niż dla siarczanów. Procentowe, uśrednione dla wszystkich próbek udziały wymywania poszczególnych pierwiastków w stosunku do ich formy całkowitej (po przeliczeniu formy wymywalnej na mg/kg s.m. próbki, rys. 3), kształtują się następująco: As – 1,2%, Cd – 2,6%, Co – 3,5%, Cr – 0,4%, Cu – 2,1%, Hg – 7,1%, Mo – 5,3%, Ni – 1,9%, Pb – 0,09%, V – 0,56%, Zn – 2,0%.

Interesujące jest, że wielkość wymywania rtęci czy molibdenu, których całkowita zawartość w odpadach jest jedną z najmniejszych, są najwyższe ze wszystkich metali i metaloidów. Z kolei ołów, którego zawartość w odpadach jest wysoka, wymywany jest w nieznacznym stopniu. Prawdopodobnie związane jest to z różną podatnością na rozkład pod wpływem czynników atmosferycznych, minerałów, w których występują te pierwiastki.



Rys. 2. Całkowita zawartość pierwiastków oznaczonych na tle zawartości siarki w poszczególnych próbkach

Fig. 2. Total content of indicated elements against the sulfur content in the individual samples

W świetle obowiązujących wartości granicznych dla parametrów, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi (Dz.U. z 2014 r. poz. 1800), wymywalność metali z badanych odpadów (w mg/dm^3) jedynie dla cynku przekracza w kilku próbkach wartości dopuszczalne określone dla ścieków przemysłowych.

W odniesieniu do wymagań w zakresie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach (Dz.U. z 2015 r. poz. 1277), gdzie analizowane są wielkości wymywania zanieczyszczeń z badanych odpadów (w mg/kg s.m.), można stwierdzić, że odpady te nie mogą być składowane na składowiskach odpadów obojętnych, ze względu na przekroczenia wartości granicznych wymywania siarczanów i cynku oraz kadmu, chromu, miedzi, rtęci, niklu (tab. 3, rys. 3). W odniesieniu do kryteriów stawianych dla odpadów, które mogą być składowane na składowiskach odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne wielkość wymywanych składników mieści się w przyjętych wymaganiach, jedynie zawartość siarczanów w kilku próbkach nadal przekracza graniczne wartości wymywania, nawet dwukrotnie.

Podsumowanie

Dotrzymanie wartości granicznych dla zawartości całkowitej oraz wielkości wymywania determinuje możliwość zaklasyfikowania odpadów wydobywczych do obojętnych. Analizie zawartości wybranych pierwiastków poddano materiał zgromadzony w początkowym odcinku profilu hałdy górniczej, jaka pozostała po nieczynnej już kopalni węgla kamiennego Siersza w Trzebini, a także informacje pozyskane z literatury. Obserwacje makroskopowe

TABELA 3. Wyniki badań wymywania składników w próbkach odpadów pobranych na obszarze hałdy górniczej nieczynnej kopalni węgla kamiennego Siersza

TABLE 3. Results of leaching of components from the waste samples from the disused mining dump of the Siersza coal mine

Symbol próbki	Stężenie składników w wyciągach wodnych 1:10 (C) [mg/dm^3]											
	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg *	Mo	Ni	Pb	V	Zn	SO_4 *
P 1/1 (1)	<0,001	0,005	0,0449	0,0122	0,0862	0,0011	<0,003	0,121	0,009	0,0446	1,43	1 626
P 1/2 (2)	0,001	0,001	0,0004	0,0006	0,0012	0,0015	0,019	<0,001	<0,001	0,0126	<0,01	201
P 2/1 (1)	<0,001	0,001	<0,0001	<0,0005	0,0006	0,0008	0,009	<0,001	<0,001	0,0255	0,01	420
P 2/2 (2)	<0,001	0,001	<0,0001	<0,0005	<0,0001	0,0007	0,005	0,001	<0,001	0,0709	<0,01	1 084
P 3/1 (1)	0,006	<0,001	<0,0001	<0,0005	<0,0001	0,0006	<0,003	0,001	<0,001	0,0289	0,01	150
P 3/2 (2)	0,007	0,001	<0,0001	<0,0005	0,0004	0,0007	<0,003	0,002	<0,001	0,0640	0,02	1 050
P 4/1 (1)	<0,001	0,003	0,0089	0,0023	0,0085	0,0008	<0,003	0,032	<0,001	0,0175	0,39	2 323
P 4/2 (2)	<0,001	0,003	0,0137	0,0026	0,0332	0,0011	<0,003	0,054	<0,001	0,0252	0,48	2 218
P 5/1 (1)	<0,001	0,001	0,0017	0,0022	0,0034	0,0009	0,017	<0,001	0,023	0,0141	0,05	24
P 5/2 (2)	0,023	0,012	0,1200	0,0044	0,0373	0,0010	<0,003	0,226	0,041	0,0825	4,42	1 498
P 6/1 (1)	0,034	0,016	0,0243	0,4870	0,2307	0,0014	<0,003	0,054	0,014	0,0362	1,08	1 511
P 6/2 (2)	0,010	0,010	0,0225	0,1097	0,1780	0,0017	<0,003	0,063	0,013	0,0339	1,07	2 477
P 7/1 (1)	<0,001	0,001	0,0005	0,0019	0,0043	0,0014	<0,003	0,001	0,017	0,0138	0,03	2,7
P 7/2 (2)	0,013	0,011	0,0811	0,0317	0,4022	0,0011	<0,003	0,201	0,042	0,1490	3,26	4 242
P 8/1 (1)	0,008	0,001	0,0007	0,0050	0,0062	0,0010	<0,003	0,002	0,017	0,0134	0,04	0,3
P 8/2 (2)	0,011	0,011	0,0791	0,0336	0,4089	0,0012	<0,003	0,187	0,037	0,1416	2,90	4 252
Wielkość wymywania składników (A) [mg/kg s.m.]												
Średnio gł. (1)	0,07	0,03	0,102	0,639	0,425	0,010	0,05	0,27	0,11	0,243	3,8	7 571,3
Średnio gł. (2)	0,08	0,06	0,396	0,230	1,327	0,011	0,05	0,92	0,17	0,725	15,2	21 277,5
Wartości graniczne**	0,5	0,04	-	0,5	2	0,01	0,5	0,4	0,5	–	4	1 000

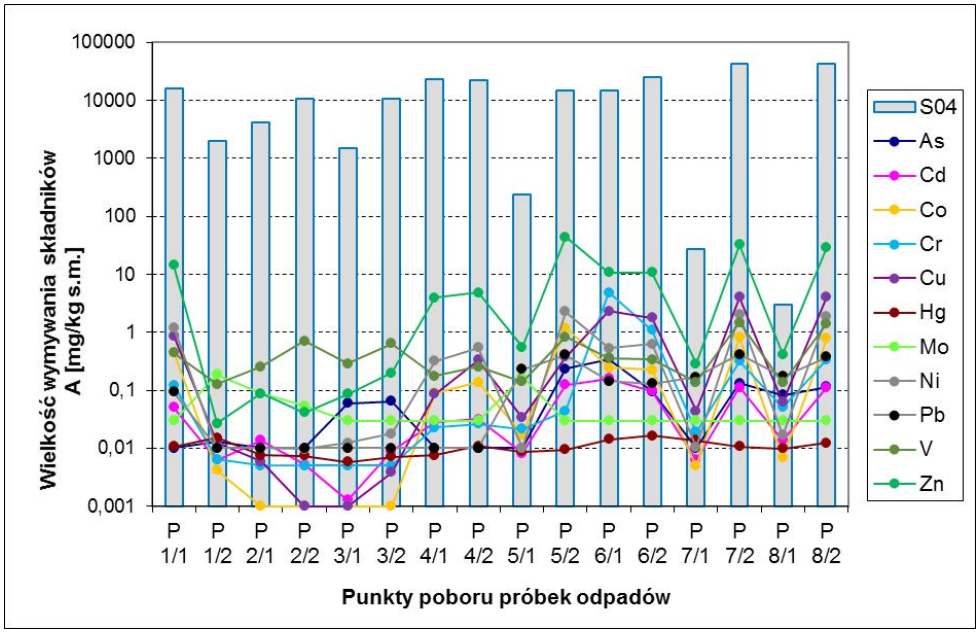
* Klojzy-Karczmarczyk i Mazurek 2014.

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

(1) – głębokość poboru prób 0,2–0,3 m p.p.t.; (2) – głębokość poboru prób 0,4–0,7 m p.p.t.

Przekroczenie wartości granicznych (zaznaczono w szarych polach) zgodnie z rozp. MŚ w sprawie kryteriów zaliczania odpadów wydobywczych do odpadów obojętnych (Dz.U. z 2011r. Nr 175, poz. 1048).

** Kryteria dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach odpadów obojętnych wg rozp. MG w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach (Dz.U. z 2015 r., poz. 1277) – wartości przeliczone dla poszczególnych próbek podano na rys. 3.



Rys. 3. Wielkość wymywania oznaczonych pierwiastków z odpadów górniczych na tle wielkości wymywania siarczanów w poszczególnych próbkach (test podstawowy)

Fig. 3. Leaching of indicated elements from the mining waste against leaching of sulfate in the individual samples (bach test)

oraz liczne doniesienia literaturowe wykazują, że materiał odpadowy charakteryzuje się zmiennym składem i uziarnieniem, uzależnionym od procesu wytwarzania odpadów oraz czasu ich zeskładowania. Analiza materiałów rysuje wyraźne zróżnicowanie charakteru wymywalności związków z masy odpadowej przy porównywalnym charakterze zawartości całkowitej pierwiastków w odpadach różnego wieku. Obserwuje się częste przekroczenia wartości granicznych (w formie całkowitej) dla odpadów wydobywczych obojętnych, zwłaszcza siarki, cynku i ołowiu. Natomiast wielkość wymywania jest zdecydowanie zróżnicowana w odniesieniu do odpadów bezpośrednio z produkcji, jak też odpadów zeskładowanych przez wiele lat. Na przestrzeni czasu, w wyniku przemian fizykochemicznych w masie odpadów, wymywalność związków z odpadów znacząco wzrasta, czego dowodem są badania przeprowadzone dla odpadów z hałdy górniczej byłej kopalni Siersza.

Na podstawie przeprowadzonych analiz stwierdza się, że w badanych odpadach z warstwy przypowierzchniowej hałdy górniczej, całkowita zawartość siarki oraz pozostałych pierwiastków są zdecydowanie zróżnicowane w punktach opróbowania. Zawartość siarki w odpadach zdeponowanych na hałdzie przed kilkunastoma laty kształtuje się w szerokich granicach, osiągając średnią wartość na poziomie 1,67% oraz 4,35% w zależności od głębokości poboru próbek. Obserwuje się zasadniczo niższe zawartości siarki w próbkach pobranych bliżej powierzchni niż w próbkach pobranych głębiej w profilu hałdy. Średnia zawartość arsenu w odpadach deponowanych na hałdzie kształtuje się na poziomie wynoszącym 6,39 mg/kg, kadmu 1,90 mg/kg, kobaltu 7,18 mg/kg, chromu 116,19 mg/kg, miedzi 41,6 mg/kg, rtęci 0,15 mg/kg, molibdenu 1,02 mg/kg, niklu 30,9 mg/kg, ołowiu

138,9 mg/kg, wanadu 86,9 mg/kg oraz cynku 477,4 mg/kg. W świetle uzyskanych wyników badań wymywania poszczególnych zanieczyszczeń, dla odpadów z hałdy z nieczynnej kopalni Siersza wykazano przekroczenia wartości granicznych dla siarczanów (wysokie przekroczenia wartości granicznych w 13 z 16 próbek) oraz wymywanych metali (często kadmu, chromu, rtęci, niklu, miedzi, cynku). Przekroczenia wartości granicznych wymywania metali nie są wysokie, ale obserwowane praktycznie we wszystkich wykonanych testach wymywalności. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że otrzymane wyniki nie pozwalają na zaliczenie analizowanej partii odpadów wydobywczych z hałdy kopalni Siersza do odpadów obojętnych ze względu na częste przekroczenia zawartości siarki oraz niektórych metali, zarówno ze względu na zawartość całkowitą pierwiastków, jak też obecność ich formy wymywalnej.

Na podstawie przeprowadzonych badań nie można formułować jednoznacznych wniosków o prawidłowości współwystępowania siarki i pozostałych oznaczonych pierwiastków w materiale badawczym. Nie zauważa się żadnych prawidłowości ich współwystępowania w odniesieniu do wyników badań zawartości całkowitej (rys. 2). Jednak w odniesieniu do uzyskanych wyników testów wymywalności i wielkości wymywania można zaobserwować pewne zależności pomiędzy wielkością wymywania oznaczonych pierwiastków a wymywaniem siarki. Wielkość wymywania siarki współwystępuje z wielkością wymywania arsenu, kadmu, kobaltu, chromu, miedzi, niklu, wanadu oraz cynku (rys. 3). Jedynie brak jest korelacji pomiędzy wymywaniem siarki oraz wielkością wymywania rtęci, ołowiu i molibdenu. Może to świadczyć o odmiennych procesach prowadzących do przemian fizykochemicznych związków tych pierwiastków oraz związków siarki zachodzących w czasie czy też o odmiennych warunkach migracji analizowanych zanieczyszczeń (opóźnienie migracji). Prezentowane wnioski, obserwowane na podstawie wyników podjętych badań zostały sformułowane dla przyjętych założeń metodycznych pracy a obserwacje innych autorów mogą być odmienne ze względu na różnorodność analizowanego materiału i odmienne warunki. Obserwowana zmienność zawartości poszczególnych składników może być dodatkowo wynikiem niejednorodności materiału zgromadzonego na hałdzie i tym samym może zależeć od miejsca pobrania próbki.

Praca zrealizowana w ramach badań statutowych Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk.

Literatura

Baic, I. i Witkowska-Kita, B. 2011. Technologie zagospodarowania odpadów z górnictwa węgla kamiennego – diagnoza stanu aktualnego, ocena innowacyjności i analiza SWOT. *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection)* t. 13, s. 1315–1326.

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.

Bojarska, K. i Bzowski, Z. 2012. Wyniki badań wyciągów wodnych odpadów wydobywczych z kopalń Górnośląskiego Zagłębia Węglowego w aspekcie wpływu na środowisko. *Górnictwo i Geologia* 7(2), s. 101–113.

Bzowski, Z. i Dawidowski, A. 2013. Monitoring właściwości fizykochemicznych odpadów wydobywczych pochodzących z kopalni węgla kamiennego LW Bogdanka. *Zeszyty Naukowe* nr 149 Uniwersytetu Zielonogórskiego, Inżynieria środowiska nr 29, s. 87–96.

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.
Dz.U. z 2002 r. Nr 165, poz. 1359 – Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi.
Dz.U. z 2011 r. Nr 175, poz. 1048 – Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 15 lipca 2011 r. w sprawie kryteriów zaliczania odpadów wydobywczych do odpadów obojętnych.
Dz.U. z 2014 r. poz. 1800 – Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego.
Dz.U. z 2015 r., poz. 1277 – Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach.
Dziok i in. 2015 – Dziok, T., Strugała, S., Rozwadowski, A., Macherzyński, M. i Ziomber, S. 2015. Rtęć w odpadach z procesu wzbogacania węgli kamiennych. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* t. 31, z. 1, s. 107–122.
Góralczyk, S. red. 2011. *Gospodarka surowcami odpadowymi z węgla kamiennego*. IMBiGS, Warszawa, 327 s.
Gruchot i in. 2015 – Gruchot, A., Zając, E. i Zarzycki, J. 2015. Analiza możliwości zagospodarowania osadów z wód dołowych kopalni węgla kamiennego. *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection)* t. 17, s. 998–1016.
Jabłońska-Czapla i in. 2015a – Jabłońska-Czapla, M., Rosik-Dulewska, C. i Szopa, S. 2015. *Mobility of heavy metals in areas surrounding mine waste dumps*. LAP Lambert Academic Publishing, 164 s.
Jabłońska-Czapla i in. 2015b – Jabłońska-Czapla, M., Rosik-Dulewska, C., Szopa, S. i Zerzucha, P. 2015. Research into the metal/metalloid movements in soil and groundwater in the areas surrounding the coal waste dump Hałda Ruda (Upper Silesia, Poland). *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection)* t. 17, s. 367–395.
Kicińska, A. i Kosa, B. 2016. Ocena testu wymywalności wybranych metali z odpadów wydobywczych węgla kamiennego zlikwidowanej kopalni „Siersza" w Trzebini (Polska S). *Ochrona środowiska i zasobów naturalnych* vol. 27, nr 2(68), s. 32–37. Warszawa: Wyd. IOŚ-PIB.
Klojzy-Karczmarczyk, B. 2003. Zastosowanie odpadów energetycznych w ograniczaniu transportu zanieczyszczeń ze składowisk odpadów górniczych. *Studia, Rozprawy, Monografie* Nr 117, Wyd. IGSMiE PAN, 113 s.
Klojzy-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.
Klojzy-Karczmarczyk, B. i Mazurek, J. 2013. Studies of mercury content in selected coal seams of the Upper Silesian Coal Basin. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* t. 29, z. 4, s. 95–106.
Klojzy-Karczmarczyk, B. i Mazurek, J. 2014. Badania zawartości rtęci i siarki w odpadach z obszaru nieczynnej hałdy odpadów górnictwa węgla kamiennego. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 17, z. 4, s. 289–302.
Klojzy-Karczmarczyk i in. 2016a – Klojzy-Karczmarczyk, B., Mazurek, J. i Paw K. 2016. Możliwości zagospodarowania kruszyw i odpadów wydobywczych górnictwa węgla kamiennego ZG Janina w procesach rekultywacji wyrobisk odkrywkowych. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* t. 32, z. 3, s. 111–134.
Klojzy-Karczmarczyk i in. 2016b – Klojzy-Karczmarczyk, B., Mazurek, J. i Mucha, J. 2016. *Sulfur as a parameter in the suitability assessment of gangue from coal mining for reclamation of opencast excavation, taking into account the requirements regarding protection of the soil and water environment* (w przygotowaniu; dostępne online: e3s-conferences.org).
Korban, Z. 2011. Problem odpadów wydobywczych i oddziaływania ich na środowisko, na przykładzie zwałowiska nr 5A/W-1 KWK X. *Górnictwo i Geologia* T. 6, s. 109–120.
Michalska, A. i Białecka, B. 2012. Zawartość rtęci w węglu i odpadach górniczych. *Prace Naukowe GIG – Górnictwo i Środowisko* Nr 3/12, s. 73–87.
Okońska 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.
PN-EN 12457-4. Polska Norma 2006. Charakteryzowanie odpadów – Wymywanie – Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów.

Strzyszcz i in. 2009 – Strzyszcz, Z., Magiera, T. i Łukasik, A. 2009. Prewencja i ograniczanie zanieczyszczeń powodowanych przez odpady w przemyśle górniczym [W:] *Inżynieria Środowiska pięć lat po wstąpieniu do Unii Europejskiej*. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, Ozonek J., Pawłowska (red.), Lublin, vol. 58, s. 305–312.

Szczepańska, J. i Krawczyk, J. 1994. Ocena warunków migracji jonu Cl^- w strefie aeracji składowiska odpadów górniczych GZW. Badania w obiekcie modelowym. *Mat. Konf. Ekologia w górnictwie a geofizyka*, s. 243–251, Ustroń.

Twardowska 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.

Ustawa Prawo wodne z dnia 18 lipca 2001 r., tekst jednolity Dz.U. z 2015 r. poz. 469 ze zmianami.

Witczak, S. i Postawa, A. 1993. Ocena szybkości ługowania siarczków z płonnych skał karbońskich deponowanych na składowiskach Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, na podstawie badań lizymetrycznych. Komisja Nauk Mineralogicznych PAN, *Prace Mineralogiczne* nr 84, Kraków.