

**AGNIESZKA MEDYŃSKA, CEZARY KABAŁA,
TADEUSZ CHODAK***

**ZMIANY ZAWARTOŚCI MIEDZI, CYNKU I KADMU
W GLEBACH UŻYTKOWANYCH ROLNICZO I GLEBACH LE-
ŚNYCH WOKÓŁ SKŁADOWISKA ODPADÓW
PO FLOTACJI RUD MIEDZI**

Słowa kluczowe: metale ciężkie, gleby, składowiska odpadów przemysłowych

Wstęp

Naturalny układ właściwości biologicznych, fizycznych i chemicznych nadający glebom określoną produktywność przyrodniczą i rolniczą może ulec przekształceniu w wyniku działalności człowieka [Drozd i in., 1983]. Na obszarze Dolnego Śląska najpoważniejsze problemy ekologiczne stwarza od kilku dziesięcioleci przemysł górnictwa i hutnictwa miedzi [Weber 1987]. Powstanie przemysłu miedziowego w rejonach rolniczych niewątpliwie przyczyniło się do degradacji tych terenów wskutek zanieczyszczenia powietrza, gleb, wód gruntowych i roślin metalami ciężkimi. Z wielu zanieczyszczeń środowiska, których źródłem są zakłady górnicze, szczególne zagrożenie stwarzają związki metali ciężkich, których toksyczne i nowotworowe oddziaływanie na organizmy żywe jest ogólnie znane [Krajewski i Nierzewska 1995]. Jednym z podstawowych źródeł pierwiastków śladowych w glebie są pyły powstające w wyniku procesu wydobywania i wzbogacania rud miedzi, co wiąże się z powstawaniem dużych ilości drobnoziarnistych odpadów przemysłowych. Powstające odpady gromadzone są na składowisku o powierzchni ponad 1390 ha, co z jednej strony powoduje wyłączenie z użytkowania znacznych powierzchni terenów, z drugiej przyczynia się do wielokierunkowych zmian w środowisku przyrodniczym. Oddziaływanie składowiska na środowisko związane jest z zaburzeniem walorów krajobrazowych, poprzez przekształcanie powierzchni terenu, degradację hydrologiczną, zanieczyszczeniem gleb, roślinności i powietrza atmosferycznego. Zanieczyszczenie gleb metalami ciężkimi stanowi obecnie poważny problem ekologiczny, którego bezpośrednim skutkiem jest ograniczenie użytkowania znacznych obszarów gruntów ornych, w skrajnych przypadkach ich całko-

* Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu; Instytut Nauk o Glebie i Ochrony Środowiska

wite wyłączenie z produkcji rolniczej [Andruszczak i in. 1995]. W celu oceny ryzyka wynikającego z przekształceń w środowisku zachodzących w skutek działalności górniczej, w 1996 roku wokół składowiska odpadów po flotacji rud miedzi utworzono sieć monitoringową, umożliwiającą bieżące obserwacje zmian zachodzących w środowisku glebowym, jak również ocenę skuteczności stosowanych zabiegów stabilizacji osadów na składowisku.

Celem pracy, opartej na wynikach badań monitoringowych prowadzonych w latach 1996 – 2006 w rejonie czynnego składowiska odpadów po flotacji rud miedzi jest przedstawienie trendów zmian zawartości wybranych pierwiastków śladowych oraz ocena skuteczności stosowanych zabiegów stabilizacyjnych składowanych odpadów.

Materiały i metodyka

Dla analizy wpływu składowiska na środowisko glebowe oraz warunki produkcji rolniczej i leśnej założono sieć stałych punktów monitoringowych w strefie ochronnej składowiska i w jej sąsiedztwie. Punkty pobierania próbek glebowych wytyczono w roku 1995 i sukcesywnie uzupełniano w latach 1996, 1997, 2001 oraz 2002. Próbkę glebową pobierano do analiz laboratoryjnych były próbkami uśrednionymi, powstałymi poprzez zmieszanie co najmniej trzech próbek podstawowych pobieranych w punktach odległych od siebie o około 10-15 m. Próbkę uśrednioną gleb z terenów zadrzewionych, gdzie zmienność glebowa wskutek wykonanej przed sadzeniem drzew orki była szczególnie duża, składały się przynajmniej z czterech próbek podstawowych: dwóch pobranych na odoranych skibach (dawnych poziomach próchnicznych) oraz dwóch próbek z dna wyoranych bruzd. Próbkę glebową pobierano łaską gleboznawczą z głębokości 0-20 cm do roku 2002 zgodnie z wytycznymi IUNG i PIOŚ (1995), od roku 2003 z głębokości 0 – 30 cm zgodnie z wymogami Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów i jakości gleb i ziemi (Dz.U.2002.165.1359). W wysuszonych i rozdrobnionych próbkach gleb oznaczono następujące właściwości: skład granulometryczny (uziarnienie) – metodą aerometryczno-sitową, odczyn gleb w wodzie destylowanej i KCl – potencjometrycznie, zawartość substancji organicznej - metodą Tiurina. Próbkę gleb mineralizowano początkowo w stężonym kwasie (70%) nadchlorowym, a w późniejszych latach badań – w wodzie królewskiej. Zamiana kwasu nadchlorowego na „wodę królewską” nie spowodowała statystycznie istotnych zmian rejestrowanej zawartości metali. Do oznaczania zawartości miedzi i cynku w uzyskanych wyciągach wykorzystano metodę atomowej spektroskopii absorpcyjnej (AAS). Zawartość kadmu oznaczono techniką pomiaru w plazmie (ICP). Do kontroli jakości wykonywanych oznaczeń, do

analizowanych serii próbek każdorazowo dołączono próbki referencyjne materiałów glebowych (SRM 2709, SRM 2711, RTH 912, RTH 953) o certyfikowanych całkowitych zawartościach analizowanych pierwiastków śladowych. W trakcie analizy wyników ujawniło się kilka istotnych mankamentów wpływających na wyniki tej analizy, związanych ze zmianą lokalizacji niektórych punktów i dodawaniem nowych punktów monitoringowych w trakcie 10 lat obserwacji (liczba punktów wzrosła z 54 do 60). W związku z powyższymi problemami, wprowadzającymi czynnik zmienności niezwiązanej z oddziaływaniem składowiska, analiza trendów zmian zawartości metali ciężkich w glebach, wokół składowiska oparta została ostatecznie na siatce 48 „stabilnych” punktów monitoringowych uwzględniających zróżnicowanie właściwości gleb i poziom ich zanieczyszczenia, a także różnorodność form użytkowania gruntów. Należy również dodać, że wpływ na wyniki analizy może mieć zmiana metodyki poboru próbek glebowych od roku 2003 – z głębokości 0-20 cm na 0-30 cm, zgodnie z wymogami Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby i ziemi.

Wyniki i dyskusja

W rejonie składowiska odpadów po flotacji rud miedzi dominują gleby lekkie o uziarnieniu piasków (łącznie w około 70% próbek glebowych), z tego aż w 40% przypadków dominują gleby bardzo lekkie, czyli piaski zwykłe oraz piaski słabogliniaste. Gleby zwięźlejsze, głównie gliny piaszczyste, rzadziej gliny lekkie lub gliny zwykłe występują w postaci enklaw mozaikowo rozproszonych wśród utworów piaszczystych. Odczyn gleb badanego obszaru, mimo, że są to w przewadze gleby piaszczyste, mieści się na ogół w zakresie odczynu słabo kwaśnego i obojętnego (łącznie około 75% pobranych próbek), przy ogólnym rozrzucie wartości pH_{H_2O} pomiędzy 5,2 a 7,3, a pH_{KCl} pomiędzy 4,6 a 7,0. Zróżnicowanie odczynu występujące na badanym obszarze uwarunkowane jest w szczególności intensywnością stosowania nawozów wapniowych przez poszczególnych użytkowników, obecnie lub w przeszłości. Wyraźnie wyższe wartości pH stwierdzono w glebach użytkowanych rolniczo oraz na gruntach porolnych, niższe natomiast (w zakresie odczynu kwaśnego) na terenach leśnych. Zawartość próchnicy w analizowanych poziomach powierzchniowych waha się w granicach od 0,7 do 2,9%, jednak przeważają gleby o zawartości próchnicy między 1 a 2%.

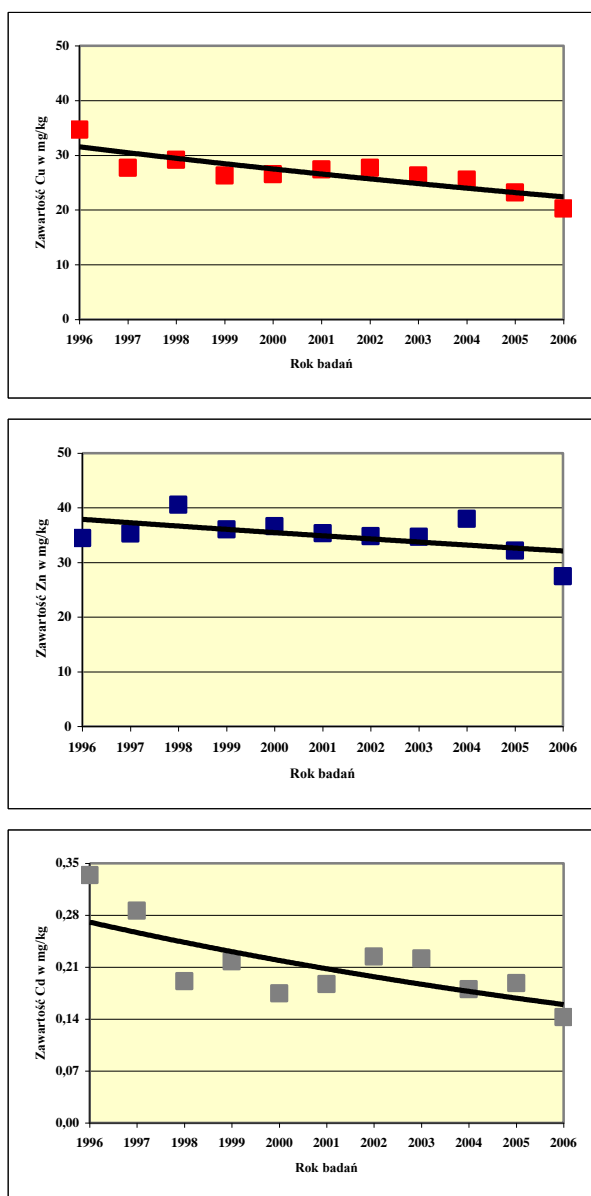
Całkowita zawartość miedzi w glebach wokół składowiska wahała się w roku 2006 w przedziale od 8,8 do 81,2 mg Cu/kg, średnio 21,0 mg/kg (tab. 1). Zawartość miedzi, w odróżnieniu od innych analizowanych metali, wykazuje wyraźny związek z odległością od korony składowiska. Najwyższe koncentra-

cje miedzi zanotowano w bezpośrednim sąsiedztwie składowiska, szczególnie przy wschodniej koronie składowiska, co jest związane z dominacją zachodniego kierunku wiatru. Zawartości te kwalifikują gleby do II, III i IV stopnia skażenia według wytycznych IUNG-PIOŚ [1995]. Większość gruntów położonych we wschodniej, silniej zanieczyszczonej części dawnej strefy ochronnej składowiska została obecnie zalesiona. Lokalnie również w innych częściach dawnej strefy ochronnej występują podwyższone zawartości miedzi, które jednak nie są skutkiem oddziaływania zbiornika, lecz innych czynników, na przykład robót budowlanych i ziemnych. Ogólnie w 33% badanych próbek gleb stwierdzone koncentracje metalu przewyższają ilości uznawane za naturalne zgodnie z wytycznymi IUNG – PIOŚ [1995], jednak w żadnej nie został przekroczony poziom dopuszczalny standardami jakości gleb (określony w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z 9 września 2002 r.).

Całkowita zawartość cynku w glebach wokół składowiska wahała się w 2006 roku w przedziale od 15,7 do 50,5 mg Zn/kg gleby, co przy średniej 26,5 mg/kg (tab.1) świadczy o niskiej zawartości tego pierwiastka w analizowanych glebach. Rozmieszczenie wyższych koncentracji cynku w glebach nie koreluje z odległością od korony składowiska i kierunkami dominujących wiatrów, toteż trudno uznać podwyższone zawartości cynku za spowodowane przez pylenie ze składowiska. Zawartości cynku stwierdzone we wszystkich glebach w 2006 roku mieszczą się w zerowym stopniu skażenia według wytycznych IUNG-PIOŚ [1995], to jest w zakresie zawartości uznawanych za naturalne, nie wykazywały również przekroczenia dopuszczalnych standardów jakości gleb (Rozporządzenie Ministra Środowiska z 2002 r.).

Z kolei całkowita zawartość kadmu wahała się w roku 2006 w przedziale od ilości śladowych (poniżej 0,05 mg/kg) do 0,42 mg Cd/kg gleby, przy średniej 0,14 mg/kg (tab. 1). Relatywnie najwyższe koncentracje kadmu występują w bezpośrednim sąsiedztwie korony składowiska, co sugeruje związek między podwyższonymi zawartościami kadmu a pyleniem ze składowiska. Przekroczenie wartości granicznych (dla poziomu naturalnego według IUNG i PIOŚ, 1995) ustalonych dla kadmu stwierdzono w 2 punktach położonych w dawnej strefie ochronnej na gruntach wyłączonych z użytkowania rolniczego (zalesionych). W żadnej próbce nie stwierdzono przekroczenia dopuszczalnych standardów jakości gleb (Rozporządzeniem Ministra Środowiska z 2002 r.)

Ponad 10 letni okres prowadzenia badań monitoringowych umożliwia określenie trendów zmian zawartości pierwiastków śladowych w glebach otaczających składowisko (rys. 1). Koncentracja wszystkich analizowanych metali w powierzchniowej warstwie gleby uległa obniżeniu w okresie badawczym (rys. 1). Dynamika tych zmian zależy od początkowej koncentracji metali ciężkich w badanych glebach (tj. zmierzonej w pierwszym roku badań monitoringowych).



Rys. 1. Trendy zmian zawartości metali ciężkich wokół składowiska w latach 1996-2006

Spadek zawartości badanych metali jest silniejszy oraz istotny statystycznie w glebach bardziej zanieczyszczonych (rys. 1). Analizowane trendy spadkowe są najsilniejsze i najbardziej stabilne w przypadku miedzi (rys. 1), gdzie współczynnik korelacji ma wartość $r = -0,81$ (przy $p < 0,001$). Równanie regresji liniowej obliczone na podstawie średnich zawartości miedzi pokazuje średnie zmniejszenie koncentracji miedzi w ciągu 10 lat o około 9,1 mg/kg, to jest o około 28% koncentracji początkowej. Wyraźne obniżenie średniej zawartości o 0,17 mg/kg, to jest około 45 % koncentracji początkowej, stwierdzono również w przypadku kadmu $r = -0,71$, (przy $p < 0,01$). Jednak odbywa się ono w warunkach dużej zmienności średnich zawartości tego pierwiastka w kolejnych latach badań i ze względu na dużą ilość wyników poniżej 0,05 mg/kg gleby badane trendy należy uznać za mniej wiarygodne. Koncentracja cynku obniżyła się w znacznie mniejszym stopniu niż miedzi (o około 13-14% początkowej zawartości w ciągu 10 lat), co świadczy o stabilnej zawartości tego pierwiastka w badanych glebach. Również istotność statystyczna tego trendu była najniższa, co odzwierciedla wartość $r = -0,54$ (przy $p < 0,08$) (rys. 1).

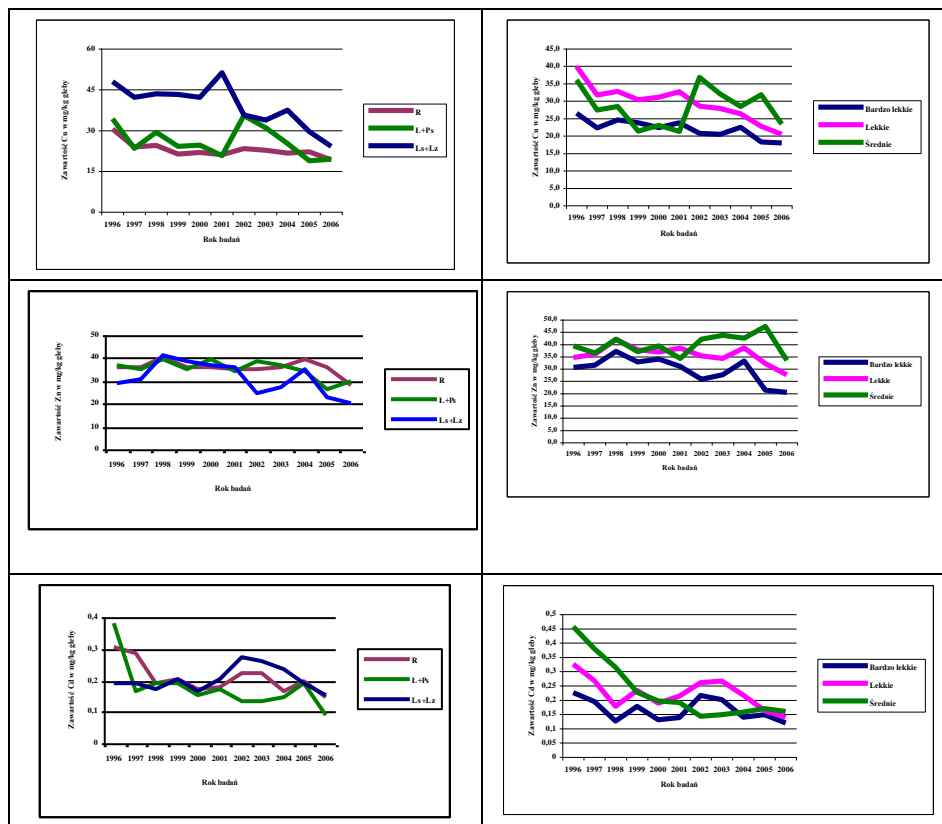
Analizując zmiany zawartości wybranych metali w glebach różnych kategorii użytkowania i uziarnienia można stwierdzić, że stopień zmniejszania koncentracji Cd i Zn w mniejszym stopniu zależy od kategorii użytkowania, jednocześnie wykazując istotną korelację z początkową zawartością badanych metali i uziarnieniem (rys. 2). Najwyższe koncentracje miedzi występują w glebach lekkich (rys. 2), które w trakcie funkcjonowania składowiska zostały przekształcone z gruntów ornych w leśne (rys. 3). W glebach leśnych i zadrzewionych (włączonych w opracowaniu do gleb leśnych) ubytek metali był niższy niż w gruntach ornych, co wynika z faktu, iż w odróżnieniu od pól uprawnych, wytworzona w lesie biomasa (z określoną zawartością metali) nie jest usuwana z ekosystemu, co może prowadzić nawet do wtórnej koncentracji metali ciężkich w powierzchniowych poziomach gleby [Szerszeń i in. 2004]. Przedstawione trendy, wskazują również na fakt, że intensywne użytkowanie rolnicze jest skutecznym sposobem fitoremediacji gleb słabiej zanieczyszczonych metalami ciężkimi (w warunkach niskiej emisji zanieczyszczeń). Analiza otrzymanych wyników uwzględniająca przestrzenne rozmieszczenie punktów monitoringowych wykazała, iż największe zmiany koncentracji metali występują w glebach na północno-wschodnim przedpolu składowiska, gdzie występują relatywnie bardziej zanieczyszczone gleby.

Malejące trendy zawartości wszystkich analizowanych pierwiastków jednoznacznie wskazują, że funkcjonowanie składowiska nie prowadzi aktualnie do wzrostu zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi, a stosowane metody stabilizacji odpadów poflotacyjnych są skuteczną metodą ograniczania negatywnego oddziaływania składowiska na otaczające środowisko, w tym warunki produkcji rolniczej. Należy przypuszczać, że stwierdzane obecnie podwyższone za-

wartości metali są skutkiem pylenia w pierwszej fazie funkcjonowania składowiska, zanim opanowano technikę skutecznego ograniczania emisji pyłów. Mimo podwyższonych zawartości niektórych metali ciężkich (szczególnie miedzi), w żadnym z badanych punktów nie wykazano zawartości wyższej niż dopuszczona w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. o standardzie jakości gleb o funkcjach rolniczych i leśnych.

Tab. 1. Zawartości metali ciężkich (średnie i zakres zawartości w 48 punktach monitoringowych) w glebach rejonu składowiska

Rok badań	Zakres wartości – średnia [mg/kg gleby]		
	Cu	Zn	Cd
1996	<u>12,0 – 141,5</u> 34,9	<u>18,0 – 80,5</u> 34,3	<u>0,05 – 1,2</u> 0,31
1997	<u>9,0 – 112,5</u> 27,7	<u>14,0 – 75,0</u> 34,7	<u>0,05 – 0,92</u> 0,27
1998	<u>11,7 – 114,0</u> 29,2	<u>20,5 – 104,0</u> 40,5	<u>0,05 – 0,5</u> 0,19
1999	<u>10,6 – 125,0</u> 26,3	<u>18,8 – 91,0</u> 36,0	<u>0,05 – 0,9</u> 0,22
2000	<u>10,5 – 120,0</u> 26,5	<u>21,0 – 95,0</u> 36,5	<u>0,05 – 0,32</u> 0,17
2001	<u>12,2 – 135,0</u> 27,4	<u>19,7 – 85,0</u> 35,1	<u>0,05 – 0,47</u> 0,19
2002	<u>9,1 – 133,8</u> 29,0	<u>16,8 – 77,3</u> 33,6	<u>0,05 – 0,70</u> 0,22
2003	<u>10,0 – 101,5</u> 27,4	<u>18,5 – 53,0</u> 34,0	<u>0,05 – 0,65</u> 0,22
2004	<u>9,7 – 104,7</u> 26,4	15,5 – 74,7 37,7	<u>0,05 – 0,55</u> 0,18
2005	<u>9,0 – 105,0</u> 23,5	<u>16,0 – 105,7</u> 31,8	<u>0,05 – 0,65</u> 0,19
2006	<u>8,8 – 81, 2</u> 21, 0	<u>15,7 – 50,5</u> 26,5	<u>0,05 – 0,42</u> 0,14



R – grunty orne; Ł i Ps – łąki i pastwiska; Ls i Lz – lasy i zadrzewienia

Rys. 2-3. Trendy zmian zawartości metali ciężkich w zależności od uziarnienia i kategorii użytkowania

Wnioski

Badane gleby wokół składowiska charakteryzują się ogólnie niską zawartością metali ciężkich. W żadnym punkcie monitoringowym nie stwierdzono przekroczenia dopuszczalnych zawartości metali ciężkich określonych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby i ziemi (Dz.U.2002.165.1359).

W ciągu 11-letniego okresu monitoringu średnie zawartości miedzi i kadmu wykazują wyraźny trend malejący. W przypadku koncentracji cynku trend malejący jest niewielki, ale istotny statystycznie.

Zawartość miedzi w istotny sposób zależy od rodzaju użytkowania badanych gleb, wykazując również istotną zależność od uziarnienia. Zawartość kadmu i cynku nie zależy od sposobu użytkowania, jednocześnie wykazując istotną korelację z początkową zawartością badanych metali i uziarnieniem.

Wieloletnie badania monitoringowe wskazują, że funkcjonowanie składowiska nie jest obecnie źródłem zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi w jego bezpośrednim otoczeniu, a stosowane obecnie metody stabilizacji osadów na składowisku mają wysoką skuteczność.

Badania monitoringowe pozwalają obserwować zmiany zachodzące w środowisku glebowym w rejonach przemysłowych i są skutecznym sposobem oceny skuteczności stosowanych działań ochronnych.

Literatura

1. ANDRUSZCZAK E., STRĄCZYŃSKA S.: *Ocena stanu zanieczyszczenia pierwiastkami śladowymi gleb i roślin w rejonie oddziaływania huty miedzi „Głogów”*. Zesz. Prob. Post. Nauk Rolniczych, z. 418: 399-403, 1995
2. DROZD J., LICZNAR M., KOWALIŃSKI S.: *Kształtowanie się niektórych właściwości gleb w warunkach oddziaływania zanieczyszczeń emitowanych przez hutę miedzi Legnica*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rolniczych, z. 242:707-713, 1983
3. KABATA-PENDIAS A. i in.: *Podstawy oceny chemicznego zanieczyszczenia gleb. Ramowe wytyczne dla rolnictwa*. IUNG, Puławy 1995
4. KRAJEWSKI J., NIERZEWSKA M.: *Metale ciężkie w glebach na terenach górniczych kopalń rud miedzi*. Zesz. Prob. Post. Nauk Rolniczych, z. 418: 407-413, 1995
5. SZERSZEŃ L., CHODAK T., KABAŁA C.: *Zmiany zawartości miedzi, ołowiu i cynku w glebach w rejonie hut miedzi „Głogów” i „Legnica” w latach 1972-2002*, 2004
6. WEBER J.: *Stan ekologiczny gleb Dolnego Śląska*. [W:] Stan ekologiczny Dolnego Śląska. Mat Konf. DTSK, Wrocław 1987

TRENDS OF COPPER, ZINC AND CADMIUM CONCENTRATION IN AGRICULTURAL AND FOREST SOILS SURROUNDING COPPER ORE TAILINGS IMPOUNDMENT

Key words: *heavy metals, soil, tailings impoundment*

S u m m a r y

The copper industry, located in the Lower Silesia region, has many negative impacts on the natural environment. In surrounding of copper ore tailings impoundment the main problem is chemical degradation of soils. Decennary monitoring results presented in the publication show that impoundment is no longer a source of the soil pollution with heavy metals. The higher concentration of heavy metals presently identified in monitoring sites confirms that greatest pollution took place in the initial phase of tailings impoundment exploitation, when no technology of tailings stabilization was applied. Decreasing trends of heavy metal contamination (copper, zinc and cadmium) in examined soils improve that applicated these days technology of tailings stabilization effectively reduce negative impacts of the tailings impoundment on the environment.