

CAŁKOWITA ZAWARTOŚĆ ORAZ FORMY ROZPUSZCZALNE PIERWIASTKÓW ŚLADOWYCH W ODPADACH SERPENTYNITOWYCH KOPALNI NASŁAWICE

Cezary Kabata, Tomasz Szlachta

Instytut Gleboznawstwa i Ochrony Środowiska Rolniczego,
Akademia Rolnicza we Wrocławiu

Wstęp

Podczas mielenia skał serpentynitowych powstają znaczne ilości drobnoziarnistych odpadów, zwałowanych w bezpośrednim sąsiedztwie kamieniołomu i zakładu przerobczego. Stanowią one zagrożenie dla terenów sąsiadujących, gdyż w wyniku erozji wodnej lub wietrznej może dochodzić do zanieczyszczenia gleb oraz roślin uprawnych [CHODAK, BOGDA 1991; CZUBA i in. 1992]. Konieczna w tych warunkach rekultywacja może być znacznie utrudniona, nie tylko ze względu na niekorzystne stosunki wodne, lecz również z powodu wysokiej zawartości niektórych makro- i mikroskładników, szczególnie magnezu, chromu i niklu [KABATA-PENDIAS, PENDIAS 1999]. Dotychczas nie prowadzono jednak badań nad przyswajalnością metali zawartych w odpadach serpentynitowych dla roślin. Mały stopień chemicznego przeobrażenia zmielonych skał sugeruje niewielki udział form przyswajalnych i przewagę metali silnie związanych w strukturach minerałów pierwotnych.

Celem podjętych badań było określenie całkowitej zawartości oraz rozpuszczalnych form wybranych pierwiastków śladowych na tle innych fizyko-chemicznych właściwości odpadów serpentynitowych zwałowanych w rejonie kopalni Nasławice w kontekście ich rekultywacji i zagospodarowania biologicznego.

Obiekt i metody badań

Złoże serpentynitu w Nasławicach położone jest w północnej części Wzgórz Nasławickich w masywie serpentynitowym Gogołów-Jordanów, administracyjnie przynależąc do gminy Sobótka w woj. dolnośląskim. Właściwe serpentynity otoczone są w złożu skałami amfibolowymi, piroksenowymi, gabrami oraz łupkami talkowymi. Serpentynit niezwiertzały, będący przedmiotem eksploatacji zalega pod zmienną grubością (0,1-15,6 m) serią utworów czwartorzędowych, wykształconych w postaci glin, częściowo wymieszanych z rumoszem skalnym i zwiertzeliną [KOZŁOWSKI 1986].

Próbki do analiz laboratoryjnych pobrano w 1998 roku z następujących obiektów:

- zwałowisko świeżych odpadów, nie rekultywowane (próbka 1),

- żwałowisko kilkuletnie, nie rekultywowane (próbki 2–4),
- żwałowisko zrekultywowane: środkowa część wierzchowiny (próbki 5–6), zachodnia część wierzchowiny (próbki 7–9), podnóże skarpy (próbki 10–12),
- hałda czwartorzędowego nadkładu (próbki 13–14).

Próbki pobierano z warstwy powierzchniowej oraz głębszych, dla uchwycenia ewentualnych zmian zachodzących w żwałowanym materiale w miarę upływu czasu.

W pobranych próbkach oznaczono uziarnienie – metodą sitowo-areometryczną, pH w wodzie destylowanej – metodą potencjometryczną, zawartość węgla organicznego – metodą Tiurina, zawartość potasu i fosforu – metodą Egnera-Riehma oraz magnezu – metodą Schachtschabela, „całkowitą” zawartość Pb, Zn, Cu, Ni i Cr – techniką atomowej spektroskopii absorpcyjnej po mineralizacji w 70% kwasie nadchlorowym oraz formy rozpuszczalne niklu i chromu – metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) po ekstrakcji w 0,1 mol(HCl)·dm⁻³ i 1 mol(NH₄NO₃)·dm⁻³.

Zastosowanie kwasu nadchlorowego nie prowadzi rzecz jasna do kompletnego rozkładu analizowanych próbek (częściowo zwiertzałych skał) i oznaczenia rzeczywistej całkowitej zawartości pierwiastków śladowych, jednakże umożliwia porównanie uzyskanych wyników z zawartościami metali występującymi w typowych glebach. Odczynniki wybrane do ekstrakcji form mobilnych różnią się znacznie między sobą intensywnością oddziaływania w środowisku glebowym. Roztwór 1 mol(HCl)·dm⁻³ zalecany jest przez Stacje Chemiczno-Rolnicze do ekstrakcji „przyswajalnych” form pierwiastków śladowych w glebach o naturalnej ich zawartości [GEMBARZEWSKI, KORZENIOWSKA 1996], jednakże równocześnie jest krytykowany jako zbyt silny, szczególnie w glebach o podwyższonej zawartości metali [KARCZEWSKA i in. 1998]. Z kolei roztwór 1 mol(NH₄NO₃)·dm⁻³ uwalniający generalnie znacznie mniejsze ilości metali, dobrze koreluje z ilością składników pobieranych przez rośliny, i przez to jest jednym z częściej stosowanych odczynników do ekstrakcji tzw. „przyswajalnych” form metali [KENNEDY i in. 1997].

Wyniki badań i dyskusja

W składzie granulometrycznym badanych próbek wyróżnia się bardzo wysoki udział frakcji szkieletowych, sięgający nawet do 71% masy próbki (tab. 1). Wśród części ziemistych dominują frakcje piaszczyste w materiale świeżo żwałowanym, natomiast w materiale starszym wzrasta zawartość frakcji drobniejszych. Udział łu (< 0,002 mm) początkowo nie przekraczający 6–7%, z czasem (w starszym materiale) wzrasta do 9–11%, co kwalifikuje te utwory do glin piaszczystych. Uziarnienie skał nadkładu odpowiada glinom pyłowym lub pyłom. Odczyn wszystkich analizowanych próbek jest obojętny lub alkaliczny. Jedynie pH próbek nadkładu jest niższe od 7, podczas gdy pH zmieszanych skał serpentynitowych sięga nawet 8,9 (tab. 1). W świeżym materiale żwałowanym nie stwierdzono substancji organicznej, obecnej w niewielkich ilościach w starszych odpadach oraz w wymieszanych glinach nadkładowych (próbki 13, 14). Wybitnie niska zawartość przyswajalnego fosforu, przy niskiej zawartości potasu oraz bardzo wysokich ilościach magnezu stwarzają poważną nierównowagę w dostępności dla roślin poszczególnych makroelementów, która w trakcie rekultywacji priorytetowo wymaga korekty przez odpowiednie nawożenie (tab. 1).

Tabela 1; Table 1

Skład granulometryczny oraz podstawowe właściwości chemiczne odpadów serpentynitowych i glin nadkładu złoża w Nasławicach
 Texture and several chemical properties of the serpentinite wastes and quaternary cap-rocks of the Nasławice quarry

Nr próbki Sample no	Głębokość Depth (cm)	Udział frakcji granulometrycznych (%) Particle size distribution (%)				pH _{H2O}	C org. Organic C (%)	Formy przyswajalne Soluble forms (mg·kg ⁻¹)		
		> 2 mm	2-0,05 mm	0,05-0,002 mm	< 0,002 mm			K	P	Mg
1	0-10	35	81	12	7	8,1	< 0,1	22,2	0,7	581
2	0-10	49	88	8	4	8,9	< 0,1	41,5	0,0	382
3	40-50	47	89	7	4	8,3	< 0,1	22,2	1,4	232
4	140-150	68	84	10	6	8,1	< 0,1	38,5	1,2	355
5	0-10	35	82	13	5	7,8	< 0,1	18,9	1,2	445
6	50-60	33	77	16	6	7,8	< 0,1	38,5	0,7	647
7	0-3	27	74	16	9	7,7	1,34	58,2	1,4	592
8	3-15	40	73	17	11	7,7	0,30	39,8	0,2	646
9	50-60	60	66	23	11	7,8	0,41	29,5	0,6	652
10	0-10	52	70	21	9	7,9	0,46	38,5	0,0	514
11	50-60	65	69	22	9	7,9	0,34	19,3	2,2	350
12	110-120	71	70	21	9	8,0	0,56	29,5	2,2	457
13	30-40	30	38	46	16	6,4	0,67	31,2	1,2	527
14	300-350	32	37	50	13	6,1	0,84	24,2	0,2	564

Tabela 2; Table 2

Całkowita zawartość oraz formy mobilne pierwiastków śladowych w odpadach serpentynitowych i glinach, nadkładu złoża w Nasławicach
Total contents and mobile forms of trace elements in the serpentinite wastes and quaternary cap-rocks of the Nasławice quarry

Nr próbki Sample no	Całkowita zawartość (mg·kg ⁻¹ gleby) Total content (mg·kg ⁻¹ soil)						Formy rozpuszczalne; Soluble forms							
	Pb _c	Zn _c	Cu _c	Ni _c	Cr _c	Cr _t	Ni _i		NH ₄ NO ₃		HCl		NH ₄ NO ₃	
							mg·kg ⁻¹	%	mg·kg ⁻¹	%	mg·kg ⁻¹	%	mg·kg ⁻¹	%
1	38	36	13	3520	415	60	1,7	5,2	0,15	7,5	1,81	0,31	0,07	
2	40	37	25	3280	435	175	5,3	6,1	0,27	16,5	3,81	0,61	0,14	
3	36	35	27	3340	577	69	2,1	6,3	0,18	15,8	2,70	0,60	0,10	
4	39	44	22	3460	380	111	3,2	1,4	0,04	19,5	5,13	0,84	0,22	
5	37	45	21	4130	617	307	7,4	4,3	0,10	20,9	3,38	0,70	<0,01	
6	41	49	21	4080	697	229	5,9	3,4	0,20	22,2	3,18	< 0,02	<0,01	
7	37	54	25	3750	760	223	6,4	7,7	0,19	16,9	2,22	0,21	0,03	
8	34	48	21	3480	570	223	6,3	6,8	0,09	15,9	2,79	< 0,02	<0,01	
9	36	50	25	4080	742	256	6,3	3,6	0,09	17,5	2,36	< 0,02	<0,01	
10	42	47	17	3620	722	194	5,3	3,7	0,10	17,9	2,48	< 0,02	<0,01	
11	42	47	23	3670	687	169	4,6	4,3	0,12	17,5	2,54	0,32	0,05	
12	42	49	21	3930	705	160	4,1	7,1	0,18	15,9	2,26	0,85	0,12	
13	28	43	18	520	195	34	6,6	10,3	1,90	3,4	1,74	< 0,02	0,07	
14	36	44	17	515	217	40	7,7	8,9	1,70	3,5	1,61	< 0,02	<0,01	

Objaśnienia; Explanations:

*) Udział form rozpuszczalnych w całkowitej zawartości metalu; Percentage of soluble forms in total content of metal:

$$\frac{Ni_i}{Ni_c} \times 100$$

Całkowita zawartość pierwiastków śladowych w analizowanych gruntach jest bardzo silnie zróżnicowana (tab. 2), co w znacznym stopniu odzwierciedla specyficzny skład chemiczny serpentynitów, odróżniający go od skał dominujących na obszarze Sudetów i Polski (tab. 3). Zawartość ołowiu, mieszcząca się w wąskim przedziale od 36 do 42 mg·kg⁻¹ jest znacznie wyższa od najczęstszych zawartości w skałach ultrazasadowych, jednak dość zbliżona do występującej w innych skałach magmowych. W „normalnym” środowisku glebowym (gleby gliniaste) stwierdzone zawartości ołowiu uznane by były za niskie lub średnio wysokie, nie stwarzające zagrożeń dla wzrostu roślin [KABATA-PENDIAS, PENDIAS 1999].

Całkowita zawartość cynku w badanych gruntach serpentynitowych (35–54 mg·kg⁻¹) zbliżona jest do typowej koncentracji tego pierwiastka w macierzystych skałach ultrazasadowych oraz innych magmowych (tab. 3). Podobne zawartości cynku w gliniastych glebach ornich Polski uznawane są za niskie, nie obniżające jakości i wielkości plonu roślin [KABATA-PENDIAS, PENDIAS 1999]. Analogiczną sytuację stwierdzono w przypadku miedzi, której zawartości w badanych gruntach (w przedziale od 13 do 27 mg·kg⁻¹) zbliżone są do występujących w niezanieczyszczonych uprawnych glebach gliniastych Polski. Koncentracja Pb, Zn i Cu w odpadach serpentynitowych była ponadto zbliżona do stwierdzonej w glinach czwartorzędowego nadkładu (próbki 13, 14). Podane ilości cynku, ołowiu i miedzi nie są toksyczne i nie powinny stanowić utrudnienia w procesach biologicznego zagospodarowania gruntów serpentynitowych.

Tabela 3; Table 3

Typowe zawartości Pb, Zn, Cu, Ni i Cr w skałach różnej genezy
za KABATĄ-PENDIAS, PENDIAS [1999]

Typical contents of Pb, Zn, Cu, Ni and Cr in rocks of different origin
after KABATA-PENDIAS, PENDIAS [1999]

Pierwiastek Element	Skały; Rocks		
	ultrazasadowe ultrabasic	magmowe kwaśne magmatic acid	osadowe (piaskowiec) sedimentary (sandstone)
Pb	0,1–1	15–25	5–10
Zn	40–60	40–60	15–30
Cu	10–40	15–30	5–30
Cr	1600–3400	4–25	20–40
Ni	1400–2000	5–15	5–20

Bardzo wysoka całkowita zawartość chromu, w przedziale od 415 do 760 mg·kg⁻¹, stwierdzona w badanym materiale, ma zapewne związek z częstą obecnością chromitu w skałach serpentynitowych [KOZŁOWSKI 1986]. Jednakże spośród wszystkich analizowanych metali ciężkich, nikiel występuje w badanych gruntach w największych ilościach (od 3280 do 4130 mg·kg⁻¹). Zaobserwowano wyraźny wzrost ilości tych pierwiastków w starszych hałdach w porównaniu ze świeżo zwalowanymi (szczególnie chromu), co świadczy o stałym ich uwalnianiu w trakcie wietrzenia chemicznego minerałów pierwotnych. Odniesienie stwierdzonych zawartości chromu i niklu do klasyfikacji obowiązującej dla gleb ornich Polski [KABATA-PENDIAS, PIOTROWSKA 1995] spowodowałoby konieczność zaliczenia tych gruntów do silnie i bardzo silnie zanieczyszczonych (stopnie od III do V). Taka bezpośrednia korelacja nie jest oczywiście możliwa ze względu na odmienny charakter gleb dla których opracowano wspomniane wytyczne. Poza tym wysokie zawartości chromu i niklu w gruntach serpentynitowych mają naturalne przyczy-

ny, a nie są skutkiem antropogenicznego zanieczyszczenia. Jednakże użycie wyuczonych Instytutu Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa wskazuje jednoznacznie na potencjalne niebezpieczeństwo toksycznego oddziaływania tych pierwiastków na roślinność. Zawartość obydwu metali w glinach nadkładu, choć znacznie niższa niż w zmielonych odpadach serpentynitowych, znacznie przewyższa ilości normalnie występujące w glebach (do 217 mg Cr·kg⁻¹ i do 520 mg Ni·kg⁻¹). Może to być skutkiem znacznego – naturalnego bądź sztucznego – wymieszania czwartorzędowego nadkładu ze skałami podłoża.

Analiza „przyswajalnych” form metali została wykonana wyłącznie dla chromu i niklu ze względu na stosunkowo niewysokie zawartości pozostałych pierwiastków śladowych. Zalecany przez GEMBARZEWSKIEGO i KORZENIOWSKĄ [1996] kwas solny (jednakże w stężeniu 10-krotnie niższym) uwalniał od 60 do 307 mg Ni·kg⁻¹ odpadów serpentynitowych i od 34 do 40 mg Ni·kg⁻¹ w glinach nadkładu. Są to bardzo wysokie ilości w wartościach bezwzględnych, choć stanowią one jedynie 1,7–7,7% całkowitej zawartości niklu (tab. 2). Znacznie słabszy roztwór azotanu amonowego ekstrahował od 1,4 do 10,3 mg Ni·kg⁻¹, tj. od 0,04 do 1,90% całkowitej zawartości tego pierwiastka, a więc średnio 30 razy mniej niż 0,1 mol (HCl)·dm⁻³. Ilości te w dalszym ciągu mogą być uważane za dość wysokie, gdyż dorównują niekiedy całkowitym granicznym zawartościom niklu w glebach niezanieczyszczonych [KABATA-PENDIAS, PIOTROWSKA 1995]. Stwierdzony kilkuprocentowy udział „przyswajalnych” form niklu odróżnia jednak badane grunty od gleb zanieczyszczonych antropogenicznie, w których udział mobilnych form metali (w tym szczególnie form wymiennych) sięga niekiedy nawet 40% całkowitej ich zawartości [MA, RAO 1997; KARCZEWSKA i in. 1998].

Te same odczynniki użyte do ekstrakcji form przyswajalnych chromu uwolniły znacznie niższe ilości metalu (zarówno procentowo, jak i w liczbach bezwzględnych). Roztwór kwasu solnego uruchamiał od 7,5 do 22,2 mg Cr·kg⁻¹ (tab. 2), tj. 1,8–5,1% całkowitej zawartości metalu. Z kolei 1 mol(NH₄NO₃)·dm⁻³ uwalniał do 0,85 mg Cr·kg⁻¹ (dolną granicę stanowi granica oznaczalności tego pierwiastka), czyli do 0,22% całkowitej zawartości chromu, co można interpretować jako znacznie mniejszą dostępność dla roślin w porównaniu z niklem. Również różnica między wynikami ekstrakcji użytymi odczynnikiem, dla chromu średnio 50-krotnie, przemawia na rzecz silniejszego związania chromu w formach niedostępnych dla roślin.

W kontekście przedstawionych wyników badań gruntów serpentynitowych wydaje się, że zagrożenie toksykacją ze strony metali ciężkich jest realne jedynie w przypadku niklu oraz mniejsze, chromu. Jednakże prognozowanie faktycznego oddziaływania tych pierwiastków na rośliny wprowadzane w trakcie rekultywacji jest utrudnione wobec specyficznych właściwości chemicznych odpadów (szczególnie wysokiego pH), i konieczności uwzględnienia wpływu uzupełniającego nawożenia mineralnego, głównie fosforowego i-wapniowego, które może prowadzić do istotnej zmiany równowagi jonowej.

Wnioski

1. Odpady serpentynitowe Kopalni Nasławice wykazują szczególnie wysokie zawartości niklu i chromu, bezpośrednio wynikające ze składu skały wyjściowej.

- Przyswajalne dla roślin formy niklu i chromu stanowią od ułamkowych części do kilku procent całkowitej zawartości metali, co świadczy o relatywnie małej ich dostępności.
- Ocena wpływu niklu i chromu na rośliny wprowadzane w trakcie rekultywacji musi uwzględniać specyficzne właściwości gruntów serpentynitowych oraz wpływ uzupełniającego nawożenia mineralnego.

Literatura

CHODAK T., BOGDA A. 1991. *Zawartość azbestu w glebach przyległych do kruszarni serpentynitów*. Krajowa konf. pt. „Geologiczne aspekty ochrony środowiska”. AGH Kraków, 21–23 X 1991: 103–107.

CZUBA R., ANDRUSZCZAK E., CHODAK T., BOGDA A., STRĄCZYŃSKI S. 1992. *Wpływ kopalni „Nastawice” na zanieczyszczenie metalami i minerałami włóknistymi gleb i roślin uprawnych*. *Medycyna Pracy* 43(2): 227–234.

GEMBARZEWSKI H., KORZENIOWSKA J. 1996. *Wybór metody ekstrakcji mikroelementów z gleby i opracowanie liczb granicznych przy użyciu regresji wielokrotnej*. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 434: 353–364.

KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. 1999. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. PWN, Warszawa: 398 ss.

KABATA-PENDIAS A., PIOTROWSKA M. 1995. *Podstawy oceny chemicznego zanieczyszczenia gleb. Metale ciężkie, siarka i WWA*. Biblioteka Monitoringu Środowiska. PIOŚ, IUNG, Warszawa: 1–28.

KARCZEWSKA A., SZERSZEŃ L., KABAŁA C. 1998. *Forms of selected heavy metals and their transformation in soils polluted by the emissions from copper smelters*. *Advances in GeoEcology* 31: 705–712.

KENNEDY V.H., SANCHEZ A.L., OUGHTON D.H., ROWLAND A.P. 1997. *Use of single and sequential chemical extractants to assess radionuclide and heavy metal availability from soils for root uptake*. *Analyst.* 122: 89–100.

KOZŁOWSKI S. 1986. *Surowce skalne Polski*. Wyd. Geologiczne, Warszawa: 353 ss.

MA L.Q., RAO G.N. 1997. *Chemical fractionation of Cd, Cu, Ni and Zn in contaminated soils*. *J. Environ. Qual.* 26: 259–264.

Słowa kluczowe: serpentynit, formy rozpuszczalne, nikiel, chrom

Streszczenie

W trakcie mielenia skał serpentynitowych w celu uzyskania kruszywa o odpowiedniej granulacji powstają znaczne ilości drobnoziarnistych odpadów, zwałowanych w sąsiedztwie kamieniołomu i zakładu przerobczego. Materiał zwałowany ma z reguły charakter utworu gliniasto lub piaszczysto-szkielekowego, o wysokim pH oraz bardzo niskiej zawartości przyswajalnego fosforu i potasu, a bardzo wysokiej magnezu. Całkowita zawartość Pb, Zn i Cu jest zbliżona do występującej w

glebach wytworzonych z różnych skał macierzystych. Chrom występuje w ilości od 415 do 760 mg·kg⁻¹, natomiast nikiel nawet do 4100 mg·kg⁻¹, tj. w koncentracjach znacznie przewyższających normalnie występujące w glebach. Pojedyncza ekstrakcja z użyciem 0,1 mol(HCl)·dm⁻³ uwalniała 7,5–22 mg Cr·kg⁻¹ oraz 60–307 mg Ni·kg⁻¹, tj. odpowiednio do 5 i do 7,5% całkowitej zawartości tych pierwiastków. Ekstrakcja z użyciem 1 mol(NH₄NO₃)·dm⁻³ uwalniała do 2 mg Cr·kg⁻¹ i do 10,2 mg Ni·kg⁻¹, tj. odpowiednio do 0,34% i do 1,9% całkowitej zawartości Cr oraz Ni.

Wydaje się, że znaczne ilości ekstrahowanych form rozpuszczalnych chromu oraz niklu, mimo niewielkiego ich udziału w całkowitej zawartości tych pierwiastków, mogą niekorzystnie (lub nawet toksycznie) oddziaływać na roślinność wprowadzaną na zwałowiska w trakcie ich rekultywacji.

TOTAL CONTENTS AND SOLUBLE FORMS OF TRACE ELEMENTS IN SERPENTINITE WASTES OF THE NASŁAWICE QUARRY

Cezary Kabała, Tomasz Szlachta

Institute of Soil Sciences and Agricultural Environment Protection,
Agricultural University, Wrocław

Key words: serpentinite, soluble forms, chromium, nickel

Summary

Large amounts of rock wastes produced during milling of the alkaline serpentinite rock are stored in piles formed closely to the quarry. In present study, the total content and soluble forms of selected heavy metals were analysed in the context of soil reclamation on waste piles in the Nasławice quarry.

Strongly gravely, loamy or sandy material showed high pH value and soluble magnesium content, while very low contents of soluble potassium and phosphorus. Total contents of Pb, Zn and Cu were similar to the amount occurring in other rocks and are typical for „normal” soils in Poland. Cr and Ni contents were at least 100 fold higher than in unpolluted agricultural soils in Poland. Single extractions of soluble Ni and Cr release relatively high amounts of these metals, what may be harmful or toxic for plants

Dr Cezary Kabała

Instytut Gleboznawstwa i Ochrony Środowiska Rolniczego

Akademia Rolnicza

ul. Grunwaldzka 53

50-357 WROCŁAW

e-mail: kabala@ozi.ar.wroc.pl