

JÓZEF PACYNA, JERZY ZWOŹDZIAK, ANNA ZWOŹDZIAK
Politechnika Wrocławska

WPLYW HUTNICTWA MIEDZI NA STOPIEŃ SKAŻENIA METALAMI CIĘŻKIMI ŚRODOWISKA PRZYRODNICZEGO

Pojawienie się coraz większych ilości metali ciężkich we wszystkich komponentach środowiska człowieka, tj. w wodzie, glebie i powietrzu atmosferycznym jest wynikiem rosnącego ich zużycia. Roczna produkcja metali wzrasta w szybkim tempie, o czym świadczą dane przedstawione w tabeli 1. Przewiduje się, że zagrożenie środowiska metalami ciężkimi będzie coraz większe. Wskazują na to przewidywania prognostyczne. W roku 2000 zużycie Pb będzie dwukrotnie wyższe niż obecnie [1]. Według danych FAO ocenia się, że tylko do oceanów dostaje się corocznie 2,33 mln ton Pb. Ilość ta przekracza prawie 13-krotnie naturalną zawartość w hydrosferze. Zagadnienie skażenia tymi substancjami nabiera więc coraz większego znaczenia, a jest to szczególnie widoczne w pobliżu dużych hut i elektrowni [3, 4, 5, 6].

Celem niniejszej pracy jest przeanalizowanie dróg migracji Pb, Zn, Cu i Cd z powietrza do wód i do gleb w rejonie oddziaływania hut miedzi zlokalizowanych na terenie Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego.

Pobieranie prób powietrza, wód i gleb przeprowadzono równolegle w okresie 1977—1979 roku w rejonie LGOM-u. Próbki aerozolu pębie-

Tabela 1

Roczna produkcja niektórych metali.

Metal	Produkcja światowa w 1000 t				
	1900 ¹	1939 ¹	1960 ²	1970 ²	1978 ²
Cu	500	1939	5010	7640	9120
Zn	480	1800	3190	5100	5670
Pb	871	1642	2330	3250	3455(1977)
Cd	0,014	5	11500 ²	17300 ²	—

1 [1]

2 [2]

rano przy użyciu STAPLEX-ów, opad pyłu zbierano w plastikowych tacach o powierzchni 0,2 m², eksponowanych na otwartej przestrzeni przez okresy miesięczne. Próbki wód opadowych gromadzono w słojach umieszczonych powyżej gruntu. Materiał glebowy pobierano łaską gleboznawczą o różnych długościach ostrzy, tak że reprezentowane były różne warstwy gleby.

Próbki pyłu roztwarzano w mieszaninie kwasu solnego i azotowego w obecności kwasu nadchlorowego, gleby natomiast w kwasie fluorowodorowym w obecności kwasu nadchlorowego. Stężenia metali oznaczano metodą ASA. Granice wykrywalności metali w analizowanym roztworze wynosiły dla Pb 0,05 mg/dm³, Cd 0,01 mg/dm³, Cu 0,005 mg/dm³ i Zn 0,01 mg/dm³.

Zachowanie się metali w atmosferze wokół huty

Aby można było analizować zachowanie się poszczególnych metali w środowisku należy najpierw określić ile i jakie zanieczyszczenia występują w atmosferze. W tabeli 2 zestawiono wyniki pomiarów Cu, Zn, Pb, Cd w pyłach aerozolu atmosferycznego. Dla zobrazowania problemu zanieczyszczenia atmosfery wokół huty miedzi w tabeli tej przedstawiono również stężenie metali w powietrzu na terenach miejsko-rolniczych (50 km od Wrocławia). Różnica jest bardzo duża. I tak dla Cu skażenie powietrza w odległości 5 km od huty jest prawie 8-krotnie wyższe niż w rejonie słabiej uprzemysłowionym, dla Pb 10-krotnie, dla Zn — 13-krotnie, dla Cd 50-krotnie.

Badania fluorescencyjne emitowanych pyłów wykazały, że metale występują głównie w postaci tlenków i siarczków i w niewielkich ilościach.

Tabela 2

Srednie wyniki badań stężeń metali w aerozolah wokół huty.

Odległość m	Stężenie metali, $\mu\text{g}/\text{m}^3$			
	Cu	Zn	Pb	Cd
500	2,17	2,74	4,00	0,31
2400	1,40	1,59	2,13	0,43
2600	1,28	1,47	2,13	0,43
3500	0,72	2,04	2,02	0,23
5100	0,37	2,53	2,85	0,26
Obszar miejsko-rolniczy, 50 km od Wrocławia	0,05	0,20	0,27	0,00

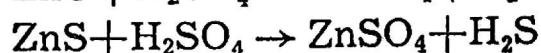
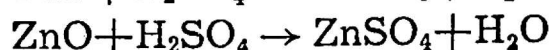
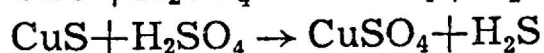
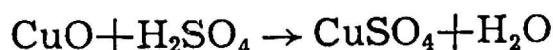
Tabela 3

Wyniki stężeń metali ciężkich w wodach opadowych w pobliżu huty miedzi

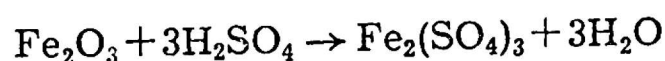
Ilość zebranego deszczu dm ³	Stężenie mg/dm ³			
	Cu	Zn	Pb	Cd
0,175	1,00	0,62	0,10	0,00
0,500	0,18	0,25	0,00	0,00
0,120	1,80	0,25	0,00	0,09
0,070	1,16	1,60	0,30	0,06
0,160	0,78	0,35	0,10	0,00
0,098	0,33	0,14	0,00	0,00
0,120	1,00	0,20	0,10	0,06
0,100	1,66	0,43	0,10	0,00
0,920	0,23	0,10	0,06	0,00
0,071	1,38	0,58	0,50	0,03

ciach w postaci siarczanów. Także w emitowanych pyłach przeważają związki nierozpuszczalne w wodzie. Natomiast jak wskazują wyniki opadu deszczu, przedstawione w tabeli 3, stężenia jonów Zn, Cu i w mniejszym stopniu Pb w zebranych próbkach deszczu są duże. Wzrost stężenia związków rozpuszczalnych w atmosferze jest wynikiem reakcji aerozolu H₂SO₄ z pyłami metali ciężkich zawierających tlenki i siarczki metali. Aerozol H₂SO₄ powstaje w smugach kominowych huty w efekcie procesów konwersji SO₂ do jonu SO₄⁻².

W atmosferze wokół huty przebiegają więc następujące reakcje:



Reakcje zachodzą znacznie lepiej w obecności utleniacza, jakim jest Fe₂(SO₄)₃, powszechnie występujący w atmosferze wokół huty:



Zawarty w atmosferze pył przedostaje się następnie do litosfery w wyniku wymywania opadami atmosferycznymi, grawitacyjnego opadania i opadania w wyniku oddziaływania sił elektrostatycznych. Ponieważ poprzez wymywanie usuwane jest z atmosfery ok. 65% zanieczyszczeń w tym również metali [7] temu zagadnieniu poświęcono więcej uwagi. Część metali ulega wyflukiwaniu w większym stopniu część w mniejszym. Wpływa na to rozpuszczalność związków danego metalu w wodzie, stężenie metalu w powietrzu, rodzaj formy chemicznej, w ja-

kiej występuje dany metal w powietrzu oraz wielkość i zwilżalność cząstek pyłu. Do oceny ilości wymywanych pyłów metali przez deszcz posłużono się współczynnikiem wymywania, definiowanym następująco:

$$W = \frac{\text{stężenie metalu w deszczu } (\mu\text{kg}^{-1})}{\text{stężenie metalu w powietrzu } (\mu\text{kg}^{-1})} \quad (1)$$

Po wyliczeniu współczynników wymywania okazało się, że najwyższe wartości uzyskano dla Cu ok. 800, Zn w granicach 300—700, Pb do 200. Oznacza to, że opady atmosferyczne najłatwiej wymywają z powietrza Cu, nieco trudniej Zn i Pb. Cd praktycznie nie ulega wymywaniu. Opady meteorologiczne z jednej strony oczyszczają atmosferę z metali ciężkich z drugiej zaś powodują wzrost ich stężenia w wodzie, toteż w dalszej części zajęto się sprawą zanieczyszczenia wód powierzchniowych.

Zanieczyszczenia wód powierzchniowych

Skażenie wód powierzchniowych może być powodowane bezpośrednio opadami (zarówno mokrymi jak i suchymi) lub pośrednio w wyniku migracji zanieczyszczeń z gleb przybrzeżnych i dna. Wyniki skażenia opadów atmosferycznych, wody i gleb przybrzeżnych wokół zbiorników wodnych przedstawiono w tabeli 4. Na jej podstawie przystąpiono do określenia dopływu do wody poszczególnych metali. Analizowano zależność:

$$C_w = k_o C_o + k_g C_g \quad (2)$$

gdzie: C_w — stężenie danego metalu w wodzie (mg/kg), C_o — stężenie danego metalu w opadach (mg/kg), C_g — stężenie danego metalu w glebach przybrzeżnych (mg/kg), k_o , k_g — współczynniki będące miarą udziału danego sposobu przedostawania się zanieczyszczeń do wody.

Aby można było określić jaki jest udział opadów w skażeniu wód powierzchniowych i jaki jest udział gleb należało wyznaczyć wartości stosunku k_o i k_g dla poszczególnych metali.

W tym celu przekształcono równanie do postaci:

$$\frac{C_w}{C_o} = k_g \cdot \frac{C_g}{C_o} + k_o \quad (3)$$

a następnie wykreślono krzywe w układzie $\frac{C_w}{C_o} = f\left(\frac{C_g}{C_o}\right)$ oraz wyznaczono wartości k_g i k_o .

Tabela 4

Stężenie metali ciężkich w opadzie pyłu, wodzie i glebach wokół huty miedzi

Pierwiastek	Zbiornik 1			Zbiornik 2			Zbiornik 3		
	opad C _o mg/kg	woda C _w mg/kg	gleba G _G mg/kg	opad C _o mg/kg	woda C _w mg/kg	gleba G _G mg/kg	opad C _o mg/kg	woda C _w mg/kg	gleba G _G mg/kg
Cu	8200	1,14	358,0	8100	0,39	103,0	7160	0,96	812,0
Zn	7300	1,49	99,5	7100	0,64	52,3	6700	0,35	68,9
Pb	9100	2,34	143,0	8200	0,14	110,0	8600	3,92	217,0
Cd	80	0,00	1,04	60	0,00	0,79	80	0,3	0,79

Po wyliczeniach okazało się, że z opadu pyłu do wód przechodzi średnio 9% Cu, 15% Pb i 22% Zn. Powyższe analizy uwypukliły ważność erozji jako mechanizmu transportu metali ciężkich do zlewni.

Ze względu na niskie stężenia Cd w wodach dla metalu tego nie wykonano analiz.

Równie istotnym jak podanie dróg migracji metali do wód jest określenie ilości dopływających wraz z opadem związków rozpuszczalnych metali. Decydują one o toksyczności danego metalu i wpływają na jego kumulację w organizmach. Przyrost związków rozpuszczalnych w ciągu roku analizowano w oparciu o zależność:

$$\Delta I_{Me} = \frac{O_g \cdot m^+_{Me}}{h \cdot \rho} \cdot 10^{-2} \quad (4)$$

gdzie:

ΔI_{Me} — przyrost związków rozpuszczalnych metalu w wodzie w ciągu roku, mg/kgH₂O rok

O_g — globalny opad pyłu, mg/m² rok

m^+_{Me} — udział metalu w związkach rozpuszczalnych w całkowitym opadzie pyłu, %

h — głębokość zbiornika, m

ρ — gęstość cieczy, kg/m³.

Dla badanych trzech metali: Cu, Zn, Pb wyniósł on średnio:

$$\Delta I_{Cu} = 0,055 \text{ mg/kgH}_2\text{Orok}$$

$$\Delta I_{Zn} = 0,065 \text{ mg/kgH}_2\text{Orok}$$

$$\Delta I_{Pb} = 0,025 \text{ mg/kgH}_2\text{Orok}$$

Można stwierdzić, że dla wód w rejonie huty miedzi gleby przybrzeżne są głównym źródłem występowania Pb-Cu-Zn. Skażenie gleb jest jednak ściśle związane z zanieczyszczeniem powietrza, co jest tematem dalszych rozważań.

Zanieczyszczenie gleb metalami ciężkimi

Podczas opadu można założyć, że osadzający się pył miesza się z górną warstwą gleby (ok. 0,03 m) i metale ciężkie dodawane są do ich podstawowych zawartości. Jeżeli opad deszczu powoduje przeniknięcie wilgoci do 0,03 m warstwy gleby to związki metali ciężkich transportowane są do podłoża w ilościach regulowanych przez ich iloczyn rozpuszczalności oraz funkcję wymiany z kompleksem sorpcyjnym gleby. Jeżeli opad deszczu infiltruje głębiej następuje odpływ i w następstwie jego erozja. Migracja metali ciężkich w glebie jest zatem funkcją opadu pyłu, całkowitej ilości oraz intensywności deszczu oraz determinowana jest przez stany równowagi reakcji chemicznych zachodzących w glebie. Stężenie danego metalu w warstwie powierzchniowej gleby można więc wyrazić:

$$X_{Me} = X^o_{Me} + P_{Me} - Q_{Me} \quad (5)$$

gdzie:

- X_{Me} — stężenie danego metalu w glebie w chwili obecnej,
- X^o_{Me} — stężenie danego metalu w glebie pozostające z poprzedniego mierzonego okresu,
- P_{Me} — funkcja charakteryzująca przyływ metalu do gleby w wyniku opadu pyłu,
- Q_{Me} — funkcja odpływu metali z danej warstwy gleby w wyniku infiltracji deszczu i erozji gleby.

Dysponując odpowiednimi wynikami badań terenowych jak: stężenia metali w glebie w chwili uruchomienia huty, stężenia w glebie w kolejnych latach pracy huty, średnie wartości opadu pyłu, średnie zawartości metali w pyle, gęstości gleby, zależność (5) można przedstawić następująco:

$$X_{Me} = X^o_{Me} + \frac{O_g \cdot m_{Me}}{d \cdot \rho} \cdot \Delta t - \frac{O_g \cdot m_{Me}}{d \cdot \rho} \cdot \Delta t \cdot b_{Me} \quad (6)$$

$$X_{Me} = X^o_{Me} + \frac{O_g \cdot m_{Me}}{d \cdot \rho} \cdot \Delta t \cdot (1 - b_{Me}) \quad (7)$$

$$X_{Me} = X^o_{Me} + \frac{O_g \cdot m_{Me}}{d \cdot \rho} \cdot \Delta t \cdot a_{Me} \quad (8)$$

gdzie:

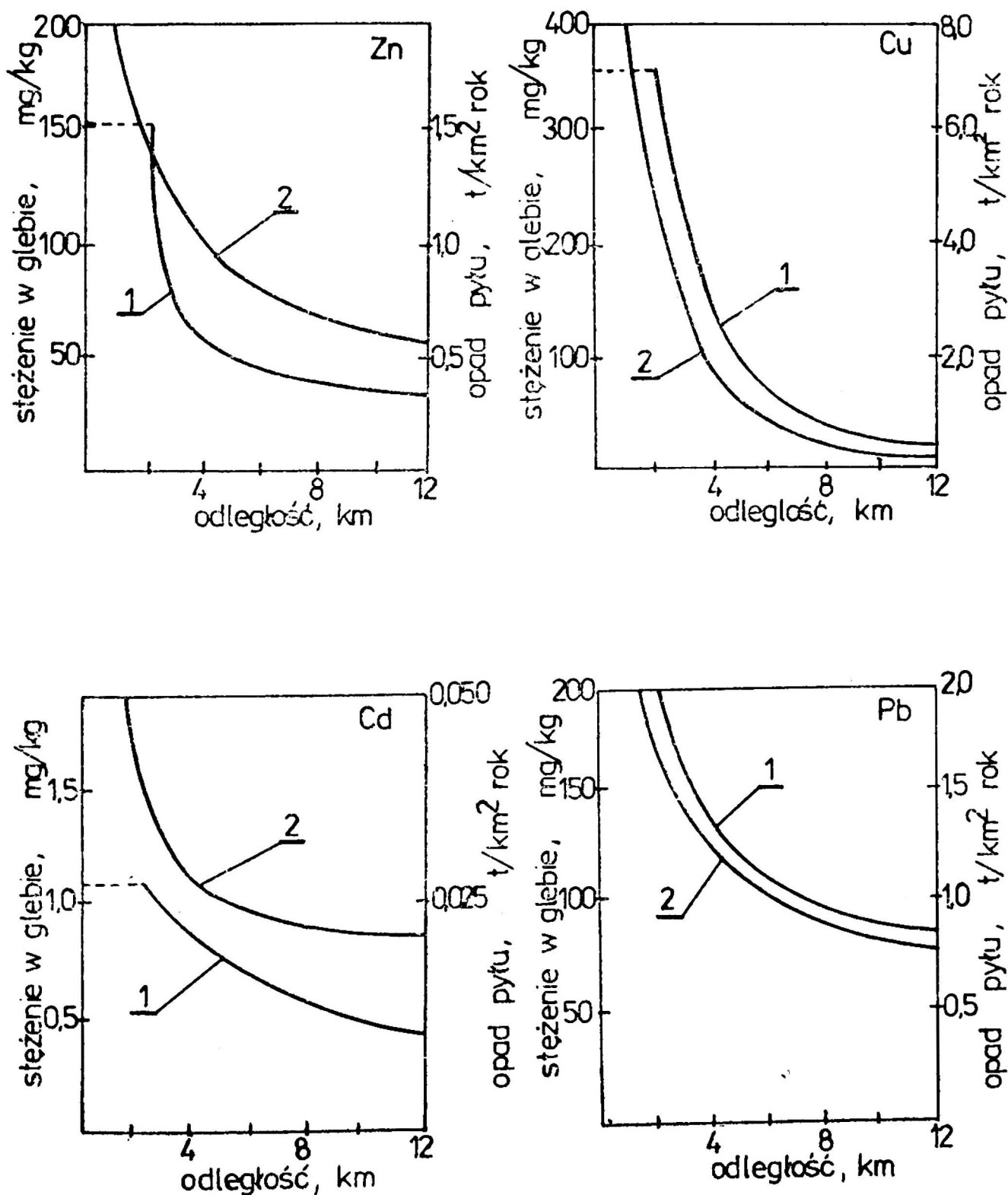
- X_{Me}, X^o_{Me} — jak wyżej, mg/kg,
- O_g — globalny opad pyłu, mg/m²rok,
- m_{Me} — udział danego metalu w pyle,
- d — grubość warstwy powierzchniowej gleby, m,
- ρ — gęstość gleby kg/m³,

Δt — kolejne lata pracy huty, rok,

b_{Me} — współczynnik odpływu metalu z danej warstwy gleby,

a_{Me} — współczynnik kumulacji metalu w danej warstwie gleby.

Przyjęte uproszczenie jest możliwe jeżeli rozpatrujemy dłuższy okres pomiarowy, wówczas wyznaczone wartości stanowią wielkości uśred-



Rys. 1. Zależność stężenia Zn, Cu, Cd i Pb w glebie (1) i zależność opadu pyłu metali ciężkich (2) od odległości od źródła emisji.

— — — maksymalne zanotowane stężenia metali w glebie

nione z wielu cyklicznych pomiarów. Po przekształceniu równania (8) i wyliczenia współczynnika a_{Me} , pozostałe wielkości określono na podstawie pomiarów w siódmym i ósmym roku pracy huty, okazało się, że najwyższe współczynniki kumulacji posiadają Cu Pb odpowiednio 0,97 i 0,92, nieco niższe Zn i Cd: 0,66 i 0,58. Oznacza to, że Cu Pb są bardziej wiązane w glebach wokół huty niż Zn i Cd, które z kolei łatwiej przemieszczają się. Na rys. 1 przedstawiono średnie zawartości Cu, Zn, Pb i Cd w glebach oraz opad pyłu metali w funkcji odległości od źródła emisji. Widać, że w rejonie oddziaływania badanej huty miedzi najwyższe stężenia w glebie notuje się w przypadku Cu i Pb.

Podsumowanie

Uciążliwość opadu metali ciężkich zależy nie tylko od toksyczności danego metalu, ale i od właściwości fizykochemicznych. Stwierdzono, że związki Cu i Zn znacznie łatwiej przechodzą w formy jonowe niż Pb i Cd, które są bardziej toksyczne. Można przyjąć, że Pb i Cd dostają się do wód i gleb głównie w związkach nierozpuszczalnych. Podstawowym źródłem skażenia wód powierzchniowych jest gleba, skąd dostaje się ponad 3-krotnie więcej metali niż bezpośrednio z atmosfery. Natomiast podwyższone zawartości Cu, Zn, Pb i Cd w glebie są bezpośrednio związane z zanieczyszczeniem powietrza, czyli stężenia metali ciężkich w atmosferze decydują o zawartościach ich w pozostałych komponentach środowiska.

LITERATURA

1. Hettche H. O.: Proceedings of the Colloquium Heavy Metals as Air Pollutants, Düsseldorf, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1975.
2. Rocznik Statystyczny 1979 rok, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa, rok XXXIX.
3. Buchauer T. C.: Env. Sci. Techn., 7, s. 131—135, 1973.
4. Hutchinson T. C.: Water, Air, Soil Pollut., 7, s. 421—438, 1977.
5. Wagen L., Williams M.: Water, Air, Soil Pollut., 10, s. 33—44, 1978.
6. Klein D. H., Andren A. W., Bolton N. E.: Water, Air, Soil Pollut., 5, s. 71—77, 1975.
7. Pacyna J.: Migracja ^{90}Sr i ^{137}Cs przez poszczególne elementy środowiska na Dolnym Śląsku, Rozprawa doktorska, Politechnika Wroclawska, 1975.