

CEZARY KABAŁA, AGNIESZKA MEDYŃSKA, TADEUSZ CHODAK,
PAWEŁ JEZIERSKI, BERNARD GAŁKA

ZMIANY ZAWARTOŚCI MIEDZI I ARSENU
W GLEBACH WOKÓŁ SKŁADOWISKA ODPADÓW
PO FLOTACJI RUD MIEDZI W 12-LETNIM CYKLU
BADAŃ MONITORINGOWYCH

CHANGES OF COPPER AND ARSENIC
CONCENTRATIONS IN SOILS SURROUNDING COPPER
ORE TAILINGS IMPOUNDMENT IN 12-YEAR LONG
CYCLE OF MONITORING INVESTIGATION

Instytut Nauk o Glebie i Ochrony Środowiska,
Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu

Abstract: The main environmental problem of copper ore tailings impoundment Żelazny Most (Lower Silesia region, south-western Poland) is chemical degradation of the surrounding soils. Long-term soil monitoring in 48 sites was started in 1996 to observe changes in soil contamination with heavy metals. Results of the 12-year-long observation indicate statistically significant decrease of Cu and As contents in surface layer of soils. The lowering of concentration, up to 60% of the initial content, was the most significant in relatively more contaminated soils as compared to unpolluted ones, and under forest as compared to arable or meadow soils. Decreasing trends of Cu and As concentration in soils around the impoundment indicate that tailings stabilization reduces effectively the emission of contaminated dust. Higher concentrations of heavy metals presently identified in some monitoring sites confirm greater pollution during initial phase of impoundment exploitation, when no stabilization of tailings was applied.

Słowa kluczowe: miedź, arsen, gleby, składowiska odpadów, monitoring.

Key words: copper, arsenic, soil, tailings impoundment, monitoring.

WSTĘP

Podstawowym zadaniem systemu monitoringu środowiska jest nie tylko obserwacja bieżącego oddziaływania obiektu na otaczające środowisko, lecz również ocena skutków (efektywności) działań ochronnych podejmowanych przez monitorowany obiekt przemysłowy lub górniczy [GIOŚ 2006]. W odniesieniu do środowiska glebowego właśnie ten drugi aspekt ma kluczowe znaczenie [Karczewska i in. 2006]. Zanieczyszczenia chemiczne są w glebach częściowo buforowane i/lub akumulowane, toteż skutki

krótkotrwałych emisji są z reguły trudne do udokumentowania, szczególnie w glebach o dużej wewnętrznej zmienności [Angelów i in. 2000]. Trwałe ilościowe bądź jakościowe zmiany emisji, budowa barier mechanicznych oraz zmiany użytkowania gleb w strefie ochronnej (szczególnie zalesienie) z pewnym opóźnieniem wywołują zmiany zawartości substancji w glebie. Są one wówczas jednoznacznym potwierdzeniem kierunku trwałych przekształceń właściwości gleb i warunków produkcji rolniczej lub leśnej [Szerszeń i in. 2004].

Składowisko odpadów po flotacji rud miedzi Żelazny Most koło Rudnej (województwo dolnośląskie), działające od 1977 roku o powierzchni około 1500 ha i pojemność około 350 mln m³, jest obiektem o potencjalnie dużym oddziaływaniu na wody podziemne, powietrze atmosferyczne i gleby [Dobrzyński, Byrdziak 1995]. Zagrożeniem dla jakości powietrza i gleb są drobnopiękne osady zawierające do 0,2% Cu, do 0,03% Pb i do 100 ppm As, które po przeschnięciu na „plażach” w zewnętrznej części składowiska stają się bardzo podatne na rozwiewanie. W celu skutecznego ograniczenia pylenia, podejmowane są działania, m.in. pokrywanie suchych osadów emulsją asfaltową oraz wytwarzanie sztucznej mgły („kurtyny wodnej”) zwilżającej zapyłone powietrze na koronie składowiska. Niemal od początku funkcjonowania obiektu prowadzone są obserwacje stanu środowiska wokół składowiska [Górski i in. 1995; Mocek i in. 1997].

Celem niniejszej pracy jest analiza trendów zmian zawartości miedzi i arsenu w glebach wokół składowiska odpadów poflotacyjnych w 12-letnim okresie pomiarowym na stałych powierzchniach monitoringowych, z uwzględnieniem wpływu stopnia zanieczyszczenia, uziarnienia gleb i sposobu ich użytkowania.

MATERIAŁY I METODYKA

W celu analizy wpływu składowiska na środowisko glebowe oraz warunki produkcji rolniczej i leśnej założono w 1995 roku około 50 stałych powierzchni monitoringowych. Sieć była sukcesywnie rozbudowywana do 64 powierzchni w 2002 roku. W niniejszej pracy oparto się na wynikach z 48 powierzchni funkcjonujących nieprzerwanie w latach 1996–2007. Powierzchnie monitoringowe rozmieszczone są nieregularnie, w odległości od 100 m do 5 km od korony składowiska, na gruntach ornych (30 obiektów), trwałych użytkach zielonych (8 obiektów) oraz na terenach zalesionych (10 obiektów). W składzie drzewostanów porastających powierzchnie monitoringowe jedynym lub dominującym gatunkiem jest sosna zwyczajna.

Próbki do analiz laboratoryjnych uśredniano przez mieszanie przynajmniej trzech próbek podstawowych z gleb ornych lub przynajmniej sześciu z gleb leśnych, pobieranych w odległości ok. 10 m od siebie. Próbki pobierano łaską (próbnikiem żłobkowym) z głębokości 0–20 cm do roku 2001 zgodnie z wytycznymi PIOŚ i IUNG [Kabata-Pendias, Piotrowska 1995], a od roku 2002 z głębokości 0–30 cm zgodnie z wymogami Rozporządzenia Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby i ziemi [Dz.U.2002.165.1359]. W wysuszonych i rozdrobnionych próbkach gleb oznaczano skład granulometryczny – metodą areometryczno-sitową, pH w wodzie destylowanej – potencjometrycznie, zawartość węgla organicznego – metodą Tiurina. Próbki gleb mineralizowano 70% kwasem nadchlorowym do 2000 roku, natomiast wodą królewską od 2001 roku. Zamiana kwasu nadchlorowego na wodę królewską nie spowodowała statystycznie istotnych zmian rejestrowanej zawartości metali. Koncentrację miedzi w uzyskanych wyciągach oznaczano metodą AAS, a koncentrację arsenu – metodą ICP-ES. Dla kontroli jakości oznaczeń, do analizowanych serii próbek

każdorazowo dołączano przynajmniej dwie próbki referencyjnych materiałów glebowych (SRM 2709, SRM 2711, RTH 912, RTH 953) o certyfikowanych zawartościach analizowanych metali.

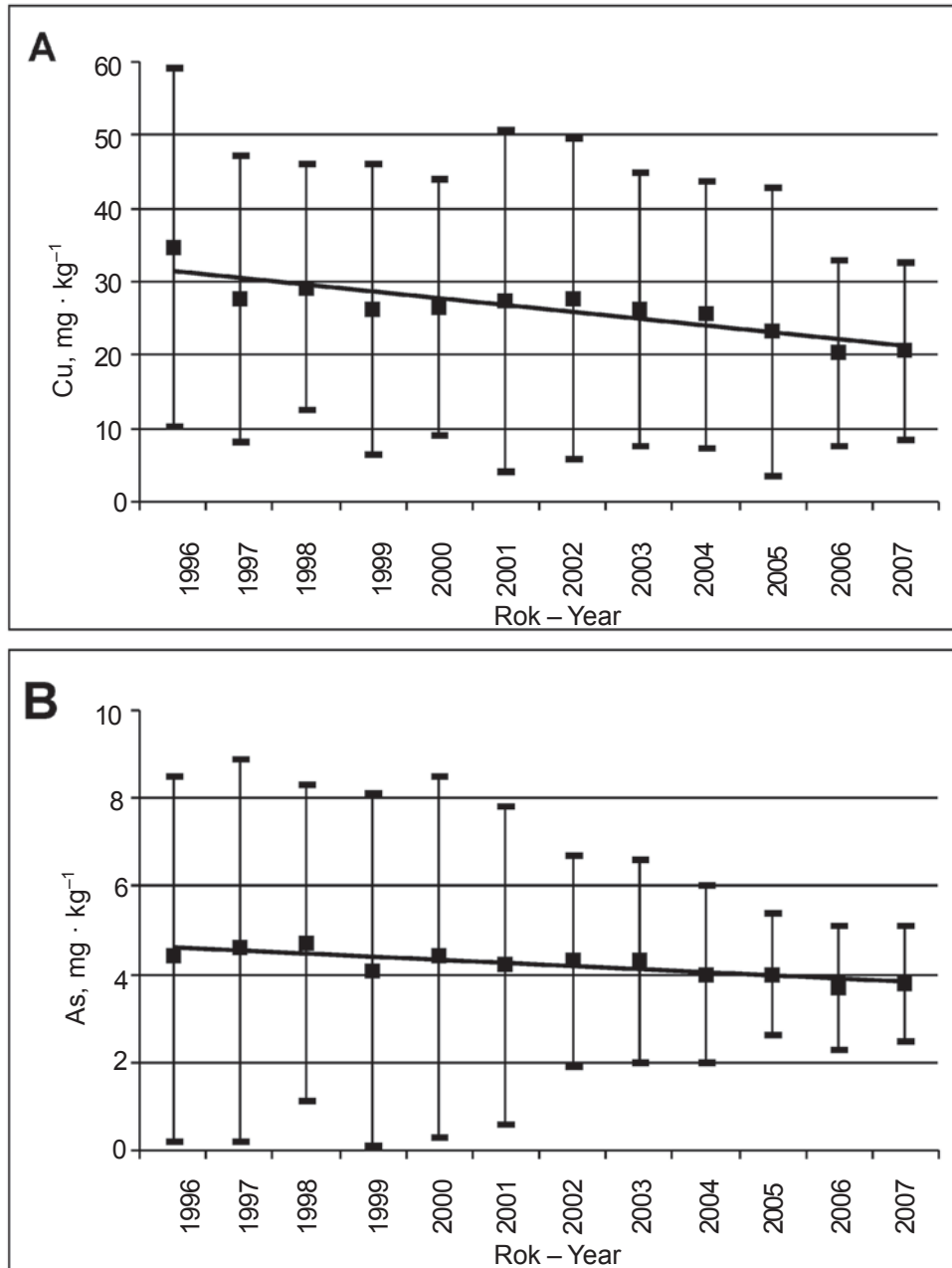
WYNIKI I DYSKUSJA

W rejonie składowiska dominują gleby o uziarnieniu piasków (łącznie na około 70% powierzchni monitoringowych), z tego aż w 40% przypadków są to gleby bardzo lekkie, wytworzone z piasków luźnych i słabogliniastych. Gleby zwięźlejsze, głównie gliny piaszczyste, a sporadycznie gliny lekkie występują w postaci enklaw rozproszonych wśród utworów piaszczystych. Mimo że przeważają gleby wytworzone z piasków wodnolodowcowych, ich odczyn jest na ogół obojętny lub słabo kwaśny (łącznie około 75% powierzchni), przy rozrzucie wartości $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ od 5,0 do 7,3. Wyższe pH występuje w glebach użytkowanych rolniczo, natomiast wyraźnie niższe – na terenach leśnych z dominacją sosny w drzewostanie. Zawartość węgla organicznego w poziomach powierzchniowych gleb waha się w granicach od 0,35 do 1,51%, średnio 0,81%. Wyraźnie przeważają gleby o zawartości węgla organicznego między 0,6 a 0,9% (1–1,5% próchnicy).

Całkowita zawartość miedzi w powierzchniowej warstwie gleb wokół składowiska mieściła się w 2007 r. w przedziałach 10,2–81,8 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, średnio 20,6 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (tab.1). Zawartość miedzi wykazuje wyraźny związek z odległością od korony składowiska. Najwyższe koncentracje metalu występują w bezpośrednim sąsiedztwie składowiska, szczególnie przy wschodniej zaporze, co jest związane z dominacją wiatrów z kierunku zachodniego. W 33% badanych gleb stwierdzono koncentracje miedzi wyższe niż uznawane za naturalne (według wytycznych IUNG [Kabata-Pendias, Piotrowska 1995]), jednak w żadnej z gleb nie została przekroczona zawartość 150 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,

TABELA 1. Zakres (minimum–maksimum), średnia i odchylenie standardowe całkowitej zawartości miedzi i arsenu w powierzchniowej warstwie gleb w sieci monitoringu
TABLE 1. Range (minimum–maximum), mean and standard deviation of copper and arsenic concentration in surface horizons of soils in the monitoring sites

Rok – Year	Miedź – Copper [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$]			Arsen – Arsenic [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$]		
	zakres range	średnia mean	odch. stand. stand. dev.	zakres range	średnia mean	odch. stand. stand. dev.
1996	12,0–141,5	34,7	24,4	1,8–26,3	4,36	4,16
1997	9,0–112,5	27,7	19,4	1,9–27,6	4,58	4,36
1998	11,7–114,0	29,2	16,8	2,0–22,0	4,65	3,59
1999	10,6–125,0	26,3	19,8	1,5–34,5	4,14	3,90
2000	10,5–120,0	26,5	17,4	1,3–32,1	4,41	4,01
2001	12,2–135,0	27,4	23,4	1,4–25,2	4,21	3,59
2002	9,1–133,8	27,7	22,0	1,9–16,5	4,33	2,37
2003	10,0–101,5	26,3	18,6	2,1–15,1	4,33	2,29
2004	9,7–104,7	25,5	18,1	1,8–12,9	4,00	1,97
2005	9,0–105,0	23,2	19,6	2,2–8,4	4,01	1,36
2006	8,8–81,2	20,2	12,6	1,7–8,4	3,71	1,39
2007	10,2–81,8	20,6	12,1	2,1–8,4	3,81	1,32



RYSUNEK 1. Zmiany średniej zawartości i odchylenia standardowego zawartości miedzi (A) i arsenu (B) w powierzchniowej warstwie gleb w latach 1996–2007

FIGURE 1. Changes of mean total concentration and standard deviation of copper (A) and arsenic (B) concentrations in surface soil horizon in the period 1996–2007

TABELA 2. Współczynniki korelacji (r) i równania regresji (REG) dla trendów zmian zawartości miedzi i arsenu w powierzchniowej warstwie gleb w ciągu 12 lat badań
 TABLE 2. Correlation coefficients (r) and regression equations (REG) of trends of copper and arsenic concentration changes in surface horizons of soils during 12 years of investigation

Rodzaj trendu Trend characteristics	N	r	REG
Trend zmian zawartości Cu w glebach – Trend of changes of Cu concentration in soils			
– we wszystkich punktach – in all sites	48	–0,88 ^s	$Cu_t = 32,4 - 0,94y$
– przy początkowej zawartości Cu: – at initial Cu concentration			
$Cu_1 > 50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	7	–0,88 ^s	$Cu_1 = 74,2 - 3,4y$
$Cu_2 \text{ 25–50 } \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	24	–0,76 ^s	$Cu_2 = 29,0 - 0,6y$
$Cu_3 < 25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	17	–0,89 ^s	$Cu_3 = 19,9 - 0,4y$
Trend zmiany zawartości As w glebach – Trend of changes of As concentration in soils			
– we wszystkich punktach – in all sites	48	–0,84 ^s	$As_t = 4,65 - 0,07y$
– przy początkowej zawartości As – at initial As concentration			
$As_1 > 5,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	8	–0,92 ^s	$As_1 = 12,0 - 0,77y$
$As_2 \text{ 2,5–5,0 } \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	27	0,47 ⁿ	$As_2 = 3,65 + 0,06y$
$As_3 < 2,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	13	0,79 ^s	$As_3 = 2,22 + 0,11y$

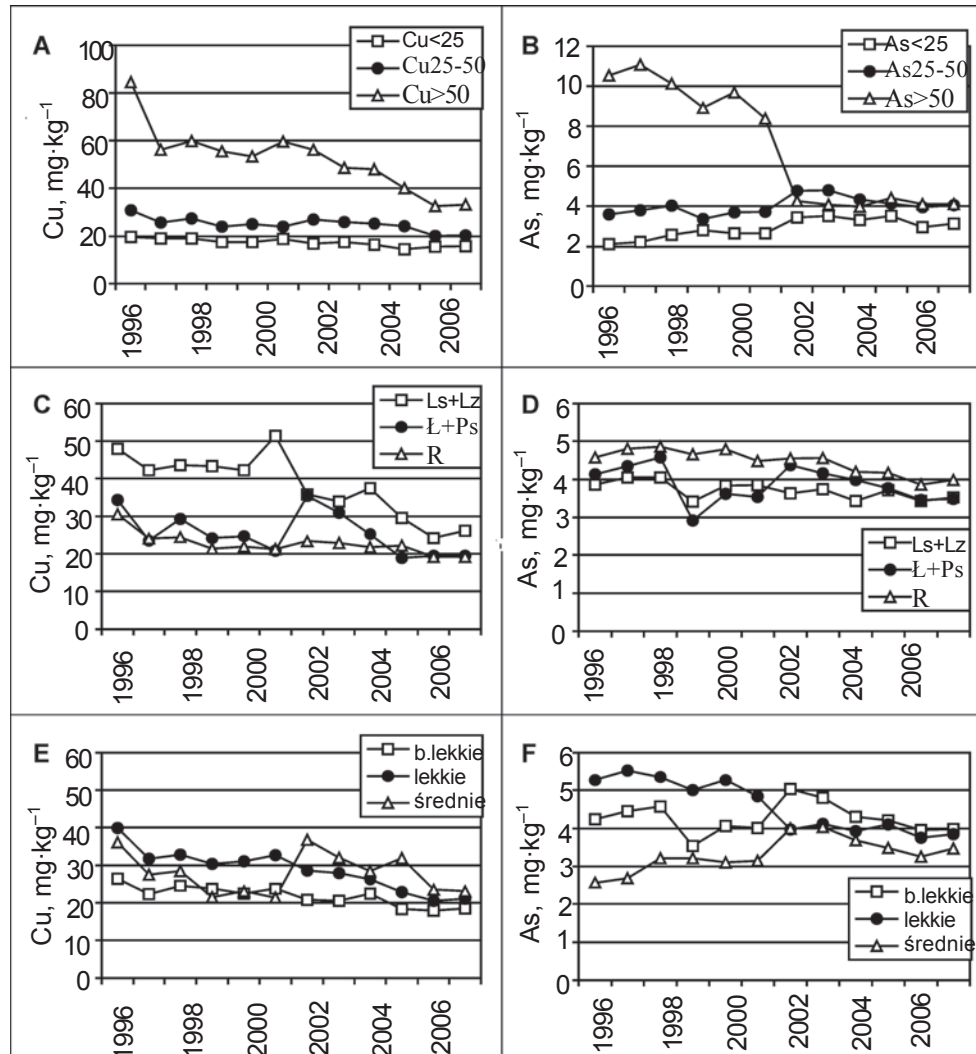
^s współcz. korelacji istotny przy $p < 0,001$ – correlation coefficient significant at $p < 0.001$;

ⁿ współcz. korelacji nieistotny przy $p < 0,05$ – correlation coefficient not significant at $p < 0.05$

dopuszczalna w standardzie jakości gleb [Rozporządzenie 2002]. Nadmienić należy, że najwyższą zawartością miedzi wykazaną w latach 1996–2007 było $141,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ stwierdzone w 1996 roku (tab. 1).

Całkowita zawartość arsenu w mieściła się w roku 2007 w przedziale od 2,1 do $8,4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, średnio $3,81 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Zawartość arsenu na około 80% powierzchni nie przekraczała $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, to jest ilości typowej dla niezanieczyszczonych gleb lekkich [Kabata-Pendias, Pendias 1999]. Wyższe koncentracje arsenu, podobnie jak miedzi, występowały we wschodniej części dawnej strefy ochronnej. W żadnej z analizowanych próbek glebowych nie został w 2007 roku przekroczony próg $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, dopuszczalny w standardzie jakości gleb [Rozporządzenie 2002]. Jednak w latach 1996–2001 stwierdzano w pojedynczych punktach zawartości arsenu sięgające $34,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (tab. 1).

Zasadniczym celem monitoringu gleb w rejonie składowiska jest określenie skuteczności działań obniżających pylenie na otaczające obszary. Mniejsza emisja pyłu, przy równoczesnym wymywaniu i/lub pobieraniu metali przez rośliny powinny skutkować stabilizacją lub zmniejszeniem zawartości metali w powierzchniowej warstwie gleb. W niniejszym opracowaniu analizie poddano zmiany koncentracji Cu i As w glebach w 12-letnim okresie pomiarowym. Dla lepszej charakterystyki istoty zachodzących procesów, obok zasadniczego trendu opartego na wynikach ze wszystkich powierzchni monitoringowych, analizowano też trendy zmian w glebach pogrupowanych według stopnia zanieczyszczenia, uziarnienia oraz kategorii użytkowania terenu.



RYSUNEK 2. Zmiany zawartości miedzi i arsenu w glebach w zależności od: początkowej koncentracji pierwiastka (A, B), kategorii użytkowania (C, D: Ls+Lz – lasy; Ł+Ps – łąki, pastwiska; R – gleby orne) i uziarnienia gleby (E, F)

FIGURE 2. Changes of copper and arsenic concentrations in soil as depending on: initial concentration of elements (A, B), land use (C, D: Ls+Lz – forest, Ł+Ps – pastures, meadows, R – arable land) and soil texture (E, F; b. lekkie – very coarse, lekkie – coarse, średnie – medium textured)

Średnie zawartości Cu i As obliczone na podstawie wyników ze wszystkich powierzchni monitoringowych wykazywały w ciągu 12 lat badań trend malejący (rys. 1), istotny statystycznie ($r_{Cu} = -0,88$ i $r_{As} = -0,84$, tab. 2), prowadzący do obniżenia przeciętnej zawartości miedzi o około 40% i arsenu o około 13% w stosunku do koncentracji w 1996 roku. Znaczny rozrzut wyników w kolejnych latach badań przekładał się na wysokie wartości odchylenia standardowego średniej, niemal tak dużego jak sama średnia (tab. 1). Zmniejszenie maksymalnych koncentracji stwierdzone

w ostatnich latach skutkuje wyraźnym pomniejszeniem odchylenia standardowego i jest zapewne zapowiedzią stabilizacji średnich zawartości Cu i As na poziomie, odpowiednio, około 20 i 4 mg · kg⁻¹.

Zmiany zawartości metali w okresie 12 lat badań prezentują się zasadniczo różnie, gdy uwzględnimy stopień zanieczyszczenia gleb na początku badań (rys. 2). Zawartość Cu w glebach niezanieczyszczonych (<25 mg · kg⁻¹) obniżyła się o około 20%, w glebach o podwyższonej zawartości metalu (25–50 mg · kg⁻¹) o około 34%, natomiast w glebach zanieczyszczonych (>50 mg · kg⁻¹) zmniejszyła się aż o 60% (rys. 2A). Wszystkie trendy zmian są istotne statystycznie (tab. 2). Na ogólny trend spadkowy najsilniej wpływa więc najmniej liczna grupa gleb najbardziej zanieczyszczonych. Podobnie średnia zawartość arsenu w glebach najsilniej wzbogaconych (>5 mg · kg⁻¹) obniżyła się aż o 60% wartości początkowej (rys. 2B). Z kolei w glebach o podwyższonej i niskiej zawartości arsenu zaobserwowano słabe tendencje wzrostowe, statystycznie istotne tylko w glebach o najniższej zawartości metalu (tab. 2).

Trendy zmian zawartości Cu i As w glebach ornych są malejące i stabilne (w sensie małej zmienności w kolejnych latach badań), przy czym w przypadku Cu średnia zawartość metalu jest najniższa, a w przypadku As – najwyższa w porównaniu z glebami zadarnionymi i zalesionymi (rys. 2 C i D), co potwierdza, że najwyższe koncentracje Cu i As nie występują na tych samych powierzchniach monitoringowych. Relatywnie najsilniejsze zanieczyszczenie miedzią zaobserwowano w glebach obszarów leśnych i zadrzewionych, gdzie równocześnie nastąpił największy spadek koncentracji metalu, szczególnie po 2001 roku. Zmiany zawartości Cu i As w glebach trwałych użytków zielonych były najbardziej zmienne w kolejnych latach badań, co powoduje, że trudno jest w tej grupie gleb mówić o jednoznacznym kierunku zmian.

Wpływ uziarnienia na zmiany zawartości metali nie jest jednoznaczny. W glebach bardzo lekkich wytworzonych z piasków zawartość Cu obniżyła się znacząco (o około 26%), podczas gdy zawartość As utrzymuje się na zbliżonym poziomie, choć przy bardzo dużej zmienności wyników w kolejnych latach (rys. 2 E i F). Z kolei w glebach gliniastych (średnich) rośnie zawartość As, natomiast zawartość Cu maleje, przy czym tendencja ta obciążona jest dużym błędem z powodu ogromnych wahań zawartości metalu w kolejnych latach. Opisane przypadki wskazują, że uziarnienie gleb odgrywa drugorzędną rolę wobec takich czynników jak poziom zanieczyszczenia oraz kategoria użytkowania gleb.

Podsumowując, analiza 12-letniej serii pomiarów na stałych powierzchniach monitoringowych potwierdza, że negatywne oddziaływanie składowiska Żelazny Most na gleby zostało zasadniczo zahamowane jeszcze przed 1996 rokiem. Rejestrowane obecnie podwyższone koncentracje metali w otaczających glebach są skutkiem pylenia w początkowej fazie funkcjonowania składowiska.

Zwiększenie miąższości pobieranych próbek glebowych z 20 do 30 cm (od 2002 roku), które teoretycznie powinno skutkować obniżeniem rejestrowanej koncentracji metali, nie dało tak jednoznacznego efektu. W trendach ogólnych nie ujawniło się wcale (rys. 1). W przypadku Cu widoczne jest obniżenie ilości metalu tylko w glebach leśnych (rys. 2C), natomiast w przypadku As tylko w glebach silniej zanieczyszczonych (rys. 2B). Brak różnic w glebach ornych może mieć związek z dużą głębokością poziomów ornych badanych gleb, przeciętnie 25–26 cm. Brak orki na gruntach leśnych uzasadnia z kolei względną koncentrację miedzi w warstwie przypowierzchniowej, co powoduje, że zwiększenie miąższości próbki, szczególnie na glebach bardzo lekkich, skutkuje „rozcieńczeniem” koncentracji metalu w próbce.

WNIOSKI

1. W ciągu 12-letniego cyklu badań monitoringowych wokół czynnego składowiska odpadów po flotacji rud miedzi wykazano statystycznie istotne zmniejszenie zawartości Cu i As w powierzchniowej warstwie gleb wokół składowiska.
2. Największe obniżenie koncentracji Cu i As, sięgające 60% zawartości początkowej, stwierdzono w glebach o największej zawartości metali w pierwszym roku badań.
3. Spadek zawartości Cu w glebach leśnych (z przewagą sosny) jest znacznie silniejszy niż w glebach ornym lub pod trwałymi łąkami i pastwiskami.
4. Trendy zmian zawartości Cu i As są najbardziej stabilne (najmniejsze wahania średnich w kolejnych latach) w glebach ornym, a najmniej stabilne w glebach trwałych użytków zielonych.
5. Wieloletnie badania monitoringowe wskazują, że funkcjonowanie składowiska nie powoduje obecnie wzrostu zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi, co świadczy o wysokiej skuteczności stosowanych metod stabilizacji osadów na składowisku.

LITERATURA

- ANGEŁOW Z., CHODAK T., KABAŁA C., KASZUBKIEWICZ J., SZERSZEŃ L. 2000: Oddziaływanie zbiornika odpadów poflotacyjnych Żelazny Most na otaczające środowisko glebowe. *Rocz. AR w Poznaniu, Rolnictwo* **56**: 327–339.
- DOBRZAŃSKI J., BYRDZIAK H. 1995: Wpływ polskiego przemysłu miedziowego na środowisko. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* **418**, 2: 399–405.
- GIOŚ 2006: Program Państwowego Monitoringu Środowiska na lata 2007–2009. Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Warszawa, 102.
- GÓRSKI R., ROZMYSŁOWSKI R., TARASEK W. 1996: Żelazny Most – ochrona środowiska naturalnego na składowisku odpadów poflotacyjnych rud miedzi. *Mies. WUG* **17**: 4–9.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. 1999: Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN, Warszawa.
- KABATA-PENDIAS A., PIOTROWSKA M. 1995: Podstawy oceny chemicznego zanieczyszczenia gleb. Metale ciężkie, siarka i WWA. *PIOŚ*, IUNG, Warszawa: 28.
- KARCZEWSKA A., SZOPKA K., KABAŁA C., BOGACZ A. 2006: Zinc and lead in forest soils of Karkonosze National Park – data for assessment of environmental pollution and soil monitoring. *Pol. J. Environ. St.* **15**, 2a: 336–342.
- MOCEK A., OWCZARZAK W., TYKSIŃSKI W. 1997: Wpływ zbiornika odpadów poflotacyjnych „Żelazny Most” na zawartość metali ciężkich w glebach i roślinach ogródków przydomowych wsi Tarnówek. *Rocz. AR w Poznaniu, Melior. Inż. Środ.* **19**: 297–307.
- ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA z dnia 9 września 2002 roku w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi. *Dz. U.* 165, 2002, 1359.
- SZERSZEŃ L., CHODAK T., KABAŁA C. 2004: Zmiany zawartości miedzi, ołowiu i cynku w glebach w rejonie hut miedzi Głogów i Legnica w latach 1972–2002. *Rocz. Glebozn.* **55**, 3: 195–205.

Dr hab. Cezary Kabała
Instytut Nauk o Glebie i Ochrony Środowiska
Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu
ul. Grunwaldzka 53, 50-357 Wrocław
e-mail: cezary.kabala@up.wroc.pl