

8

WYBRANE PROCESY GEOCHEMICZNE ZACHODZĄCE W ZWAŁOWISKACH ODPADÓW PRZEMYSŁOWYCH Z REJONU GÓRNEGO ŚLĄSKA

8.1 WPROWADZENIE

Pomimo rozwoju technologii przetwarzania odpadów przemysłowych i tym samym nowych, alternatywnych możliwości ich wtórnego wykorzystania nadal aktualny jest problem składowania odpadów i istnienia zwałowisk. Dotyczy to odpadów stanowiących produkt uboczny z różnych gałęzi przemysłu, jednak na Górnym Śląsku szczególną uwagę należy zwrócić na odpady górnicze i hutnicze. W 2015 roku udokumentowanych zostało 226 zwałowisk odpadów po górnictwie węgla kamiennego oraz ponad 80 zwałowisk odpadów hutniczych, w tym 38 po hutnictwie cynku i ołowiu oraz ponad 40 po hutnictwie żelaza i stali [8, 9].

Historia składowania i istnienia niektórych zwałowisk sięga kilkudziesięciu lat wstecz, natomiast w Rudzie Śląskiej udokumentowano zwałowiska pocynkowe, których wiek przekracza nawet sto lat [4, 24, 25]. Podczas tak długoletniego składowania, pod wpływem działania czynników zewnętrznych, w zwałowiskach zachodzą procesy, które prowadzą do przeobrażeń zgromadzonego materiału; są one związane zarówno z przemianami mechanicznymi jak i chemicznymi [12, 22].

W niniejszym artykule na podstawie obserwacji terenowych oraz badań laboratoryjnych prześledzono procesy geochemiczne, które miały miejsce w zwałowiskach odpadów po górnictwie węgla kamiennego oraz zwałowiskach żużli hutniczych: po hutnictwie żelaza i stali oraz cynku i ołowiu. Celem badań było wskazanie wybranych cech mineralogiczno-chemicznych, a także wybranych parametrów technicznych odpadów pogórnicznych oraz hutniczych, w aspekcie procesów geochemicznych zachodzących w zwałowiskach, na których odpady te zostały zgromadzone.

8.2 ZAKRES I METODYKA BADAŃ

Badaniami objęto następujące zwałowiska odpadów:

- po górnictwie węgla kamiennego zagrożonych pożarami (m. in. w

- Ornontowicach i Wojkowicach),
- po górnictwie węgla kamiennego stanowiące zagrożenia dla środowiska wodnego (m. in. zwałowisko Smolnica, zwałowisko w Czerwionce-Leszczynach),
 - żużli Zn-Pb w Rudzie Śląskiej,
 - żużli stalowniczych w Gliwicach-Łabędach.

Do badań pobrano po reprezentatywnych 10 próbek z każdego z analizowanych zwałowisk; w artykule wykorzystano również wyniki i obserwacje wcześniej prowadzonych przez Autorów badań na niniejszych zwałowiskach.

Wykonano badania składu chemicznego i mineralnego odpadów; przeprowadzono obserwacje mikroskopowe w świetle przechodzącym i odbitym oraz przy wykorzystaniu mikroskopii elektronowej skaningowej, dokonano także identyfikacji faz metodą dyfrakcji rentgenowskiej i przy wykorzystaniu analizy mössbauerowskiej. Przeprowadzono testy wymywalności. Dokonano oceny zagrożeń środowiskowych na zwałowiskach odpadów po górnictwie węgla kamiennego, w aspekcie zagrożeń pożarowych i negatywnego oddziaływania na środowisko wodne.

Oznaczenia koncentracji pierwiastków wykonano w Activation Laboratories Ltd. – ACTLABS w Kanadzie przy wykorzystaniu metod spektrometrycznych – Total Digestion ICP i ICP/MS.

Analizę mikroskopową w świetle przechodzącym i odbitym przeprowadzono w Instytucie Geologii Stosowanej Wydziału Górnictwa i Geologii Politechniki Śląskiej, wykorzystując mikroskop AXIOPLAN 2 firmy ZEISS do badań w świetle przechodzącym i odbitym.

Badania przy wykorzystaniu mikroskopii elektronowej skaningowej wykonano w Pracowni Mikroskopii Skaningowej Nauk Biologicznych i Geologicznych Wydziału Biologii i Nauk o Ziemi Uniwersytetu Jagiellońskiego (Laboratorium w Instytucie Nauk Geologicznych). Do badań wykorzystano mikroskop elektronowy skaningowy z emisją polową HITACHI S-4700, wyposażony w system analizy EDS (spektrometria dyspersji energii) NORAN Vantage.

Badania rentgenostrukturalne przeprowadzono w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach, w Pracowni Badań Strukturalnych, Termicznych i Termomechanicznych. Analizę składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) wykonano na dyfraktometrze proszkowym PANalytical XPERT PRO MPD z lampą rentgenowską z anodą Cu, monochromatorem grafitowym po stronie wiązki ugiętej, półprzewodnikowym licznikiem paskowym X'Ceerator i obrotowym stolikiem próbek (spinerem).

Analizę mössbauerowską wykonano w Pracowni Spektroskopii Mössbauerowskiej Zakładu Fizyki Medycznej Instytutu Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie. Widma mössbauerowskie uzyskano w temperaturze pokojowej przy pomocy spektrometru firmy Wissel. Zastosowano źródło promieniowania gamma ^{57}Co w matrycy Rh o aktywności 50 mCi (1,8 GBq).

8.3 WYNIKI BADAŃ

8.3.1 Zwałowiska odpadów po górnictwie węgla kamiennego

Na zwałowiskach odpadów po górnictwie węgla kamiennego procesy geochemiczne zachodzące w bryle zwału powodują procesy samozapłonu i wzrost zagrożeń pożarowych. Duże znaczenie w procesie powstawania pożarów ma skład granulometryczny odpadów, który ściśle powiązany jest z cechami litologicznymi zwałowanego materiału. Ewolucja warunków termicznych zwałowisk zależy od szeregu procesów geochemicznych, obejmujących obieg materii wewnątrz zwałowiska oraz jego poszczególne stadia (reakcje chemiczne prowadzące do powstawania kwasów, reakcje buforujące, ługowanie materiału budującego zwałowiska, procesy wietrzenia i utleniania minerałów wchodzących w skład odpadów zgromadzonych na zwałowiskach itp.) [6]. Dla rozwoju temperatury na zwałowiskach najistotniejszym parametrem jest porowatość oraz przepuszczalność materiału zwałowisk. Wysoka temperatura i ograniczony dostęp powietrza powoduje wylewanie lub nawet koksowanie, podczas którego następuje termiczny rozkład węgla (piroliza). W procesach samozagrzewania oprócz pirolizy istotne znaczenie ma również oksydacja i hydropiroliza [20]. Inne produkty gazowe powstające podczas procesów samozapłonu i pożarów zwałowisk to: dwutlenek siarki, dwutlenek azotu, węglowodory alifatyczne i aromatyczne, siarkowodór i dwusiarczek węgla [7]. Temperatura samozapłonu odpadów powęglowych zależy od zawartości i rodzaju substancji organicznej i wynosi od 250°C do 350°C. Temperatura palących się odpadów może osiągać wartości 1200-1300°C [21].

Do osiągnięcia stanu równowagi termicznej wewnątrz zwałowiska dąży się poprzez zredukowanie porowatości oraz dróg dostępu tlenu. Zaobserwowano ścisły związek pomiędzy kierunkiem rekultywacji biologicznej (leśny lub zadrzewieniowy) a zagrożeniami pożarowymi, których oznaki są dobrze widoczne na badanych zwałowiskach (rys. 8.1, 8.2).



Rys. 8. 1 Zwałowisko przy ul Akacjowej w Ornontowicach – nadpalone pnie drzew
Źródło: fot. Ł. Gawor



Rys. 8. 2 Zwałowisko „Żychcice” w Wojkowicach – nadpalone pnie drzew

Źródło: fot. Ł. Gawor

Procesy geochemiczne zachodzące w bryle zwałowisk wpływają na wzrost zagrożenia zanieczyszczenia środowiska wodnego. Wody infiltrujące w obrębie zwałowisk powodują wymywanie łatwo rozpuszczalnych soli, głównie chlorków. Poza tymi związkami dodatkowo wymywane są minerały – głównie gips oraz węglany. Wietrzenie i utlenianie dotyczy przede wszystkim pirytu (FeS_2) i zachodzi na odsłoniętych powierzchniach zwałowisk. Utlenianie pirytu wiąże się zakwaszaniem odpadów karbońskich (pH osiąga wartość 2,5-3,0) oraz ryzykiem uwalniania metali ciężkich.

Wyróżniono trzy fazy procesów geochemicznych na zwałowiskach:

- I – następuje wymywanie soli oraz rozpuszczanie siarczanów, obserwuje się krótkotrwałe obniżenie wartości pH, która jednak ostatecznie kształtuje się na poziomie 7,5-8,0;
- II – zachodzi utlenianie pirytu, które prowadzi do produkcji kwasów wg wzoru:
$$\text{FeS}_2 + \frac{7}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$$
- III – wskutek spadku pH poniżej 4 może dojść do migracji Fe, Mn, Zn, Cu, Pb oraz innych metali ciężkich.

Przejście między II i III fazą wietrzenia jest uzależnione od dużej zawartości pirytu [7].

Badania oddziaływania zwałowisk na wody na obszarze GZW obejmowały analizę wpływu odpadów górniczych na środowisko wodne m. in. na obszarze centralnego składowiska odpadów w Smolnicy. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, iż odpady pogórnice cechuje zróżnicowana zdolność zakwaszająca, buforująca oraz różna zawartość chlorków, związana z genezą i warunkami kształtowania się formacji geologicznych. Chlorki oraz równoważące je jony sodu w skałach karbońskich GZW, kontaktujących się z wodami podziemnymi, występują w postaci łatwo rozpuszczalnej. Podstawowym rozpuszczalnym

składnikiem skał są siarczany, występujące jako produkt rozkładu pirytu. Siarczany mogą zawierać niektóre rzadkie pierwiastki, m. in. tal, gal, ind, kadm i selen [18]. Odpady karbońskie cechuje zróżnicowana, ale stosunkowo niska reaktywność, wiążąca się z różnorodnymi postaciami pirytu. Odpady silnie zbuforowane i wycieki z nich nie wykazują tendencji do zakwaszania, niezależnie od wieku zwałowiska. Odpady słabo zbuforowane ulegają stopniowemu zakwaszeniu [6, 9]

Badania wpływu deponowanych odpadów górniczych na wody prowadzono również na zwałowisku odpadów pogórnictwa w Czerwionce-Leszczynach (rys. 8.3) [27]. Stwierdzono następującą zawartość składników rozpuszczalnych oraz podatność odpadów na zakwaszenie:

- zasolenie chlorkowe odpadów świeżych w przedziale 0,057%-0,084%,
- zawartość siarki całkowitej średnio 1,41%,
- zawartość siarki siarczkowej-pirytowej 1,37%,
- całkowita zawartość węglanów w materiale 3,5%,
- zdolność zakwaszająca odpadów 856 mval/Mg,
- zdolność neutralizująca 1592 val/Mg,
- stopień zbuforowania 1,86.



Rys. 8.3 Ciek wodny znajdujący się bezpośrednio w obrębie zwałowiska w Czerwionce-Leszczynach

Źródło: fot. Ł. Gawor

Zawartość i reaktywność siarczków (pirytu, markasytu) w odpadowym materiale skalnym decyduje o generacji ładunków zdysocjowanego kwasu siarkowego i wycieków o odczynie kwaśnym (ARD – *acid rock drainage*), czyli o potencjale zakwaszającym materiału skalnego (AP – *acid potential*). Zawartość i stopień rozproszenia minerałów buforujących (kalcytu, dolomitu) oraz pojemności jonowymiennej decyduje o zdolnościach neutralizujących materiału [6].

8.3.2 Zwałowiska odpadów hutniczych

Materiał odpadowy, który przez wiele lat gromadzony był na zwałowisku pod wpływem zmian insolacji, ingerencji wód atmosferycznych i zamrozu podlega procesowi wietrzenia fizycznego. Dochodzi do jego kruszenia oraz rozdrabniania, co jest szczególnie niebezpieczne, gdy powstają frakcje pylaste łatwo podatne na wywiewanie [5].

Najbardziej narażone na oddziaływanie czynników zewnętrznych są zwałowiska odsłonięte, nieporośnięte roślinnością. Ingerencji wód atmosferycznych w zwałowiskach sprzyja również fakt, że żuźle hutnicze stanowią na ogół materiał charakteryzujący się dość znaczną porowatością. W żuźlach Zn-Pb ze zwałowiska w Rudzie Śląskiej porowatość całkowita waha się w granicach od 30,99% do 53,32%, porowatość efektywna od 13,08% do 24,69%, natomiast współczynnik filtracji będący miarą przepuszczalności danego ośrodka wynosi $1,05-3,75 \cdot 10^{-4}$ m/s, co kwalifikuje analizowane żuźle do utworów charakteryzujących się średnią przepuszczalnością [11]. W skarpach zwałowisk bardzo często tworzą się rynny erozyjne, którymi swobodnie spływają wody opadowe wypłukujące po drodze drobny materiał odpadowy.

W zwałowisku w Rudzie Śląskiej obserwowano tworzenie się zapadlisk, co może świadczyć o istnieniu wewnątrz zwałowiska pustek, które powstały w wyniku wymywania materiału przez roztwory krążące w zwałowisku (rys. 8.4).



Rys. 8.4 Zapadliska tworzące się w zwałowisku żużli Zn-Pb w Rudzie Śląskiej

Źródło: fot. I. Jonczy

Tak znaczna ingerencja roztworów w bryle zwałowiska, przy długoletnim składowaniu odpadów, sprzyja zachodzeniu procesów i reakcji chemicznych prowadzących do przeobrażeń składników odpadów. Procesy te są zależne od składu mineralnego żużli oraz od podatności poszczególnych składników na oddziaływanie czynników zewnętrznych. W żużlach Zn-Pb oraz żużlach stalowniczych dominującym składnikiem jest szkliwo, ponadto występują stopy metaliczne oraz składniki fazowe.

Skład chemiczny szkliwa, jak również stopów metalicznych, oraz rodzaj składników fazowych są charakterystyczne dla danego rodzaju odpadów. W tabeli 8.1 przedstawiono przykładowe analizy chemiczne szkliwa; skład fazowy żużli prezentuje tabela 8.2. Stopy metaliczne w żużlu Zn-Pb są natomiast związane z wytrąceniami drobnych kropeł cynku i ołowiu, w żużlach stalowniczych ich dominującym składnikiem jest żelazo z domieszkami głównie chromu i manganu.

Tabela 8.1 Średni skład chemiczny szkliwa w badanych żużlach

| Nazwa tlenku | Zawartość [% wag.] * | |
|--------------------------------|----------------------|-------------------|
| | Żużel Zn-Pb | Żużel stalowniczy |
| SiO ₂ | 54,49 | 52,23 |
| TiO ₂ | 0,24 | 2,07 |
| As ₂ O ₅ | 0,88 | - |
| Al ₂ O ₃ | 12,99 | 37,59 |
| V ₂ O ₅ | 0,06 | - |
| FeO | 3,38 | 1,73 |
| MnO | 4,32 | 0,03 |
| NiO | 0,03 | - |
| CuO | 0,03 | - |
| ZnO | 0,09 | - |
| PbO | 0,11 | - |
| CdO | 0,10 | - |
| MgO | śląd | 2,32 |
| CaO | śląd | 1,84 |
| Na ₂ O | 5,06 | 0,39 |
| K ₂ O | 4,54 | - |
| P ₂ O ₅ | 4,46 | 0,11 |
| SO ₃ | 9,29 | 1,70 |

* W tabeli podano wartości średnie wyliczone dla 10 analiz chemicznych szkliwa dla żużli Zn-Pb oraz żużli stalowniczych

Pomimo zróżnicowanego składu żużli, w obydwu analizowanych zwałowiskach, można wskazać wspólne grupy składników najbardziej podatnych na przeobrażenia, m.in. szkliwo.

Stwierdzono również, że w zwałowisku żużli Zn-Pb, jak i żużli stalowniczych zachodzą podobne procesy, chociaż ich efekty końcowe mogą się od siebie różnić. Zaliczono do nich:

- dewitryfikację szkliwa;
- procesy utleniania, zwłaszcza w odniesieniu do tlenków żelaza;
- hydratację;

- krystalizację minerałów wtórnych.

Tabela 8.2 Składniki fazowe badanych żużli

| Nazwa fazy | Wzór chemiczny | Występowanie | |
|---------------------------|---|--------------|-------------------|
| | | Żużel Zn-Pb | Żużel stalowniczy |
| Tlenki | | | |
| Wüstyt | FeO | | + |
| Roztwór stały FeO-MnO-MgO | FeO-MnO-MgO | | + |
| Magnetyt | Fe ₃ O ₄ | + | + |
| Hematyt | Fe ₂ O ₃ | + | + |
| Peryklaz | MgO | | + |
| Brownilleryt | Ca ₂ (Al,Fe) ₂ O ₅ | | + |
| Srebrodolskit | Ca ₂ Fe ₂ O ₅ | | |
| Mayenit | Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ | | + |
| Spinel | Al ₂ MgO ₄ | | + |
| Perowskit | CaTiO ₃ | | + |
| Franklinit | (Fe,Mn,Zn)(Fe,Mn) ₂ O ₄ | + | |
| Krzemiany | | | |
| Larnit | β-Ca ₂ [SiO ₄] | + | + |
| Bredigit | γ-Ca ₂ [SiO ₄] | + | + |
| Gehlenit | Ca ₂ Al[(Si,Al) ₂ O ₇] | | + |
| Akermanit | Ca ₂ Mg[Si ₂ O ₇] | | + |
| Fajalit | Fe ₂ [SiO ₄] | | + |
| Forsteryt | Mg ₂ [SiO ₄] | + | |
| Augit | (Ca,Mg,Fe ²⁺ ,Fe ³⁺ ,Ti,Al) ₂ [(Si,Al) ₂ O ₆] | + | + |
| Kirschsteinit | CaFe[SiO ₄]; | + | + |
| Monticellit | CaMg[SiO ₄] | + | |
| Mullit | Al ₆ Si ₂ O ₁₃ | | + |
| Pseudowollastonit | Ca ₃ [Si ₃ O ₉] | + | |
| Willemit | Zn ₂ [SiO ₄] | + | |
| Kwarc | SiO ₂ | + | + |
| Cristobalit | SiO ₂ | + | + |
| Trydymit | SiO ₂ | + | + |
| Wodorotlenki | | | |
| Goethyt | FeOOH | + | + |
| Portlandyt | Ca(OH) ₂ | | + |
| Brucyt | Mg(OH) ₂ | | + |
| Hydrocalumit | Ca(OH) ₂ ·Al(OH) ₃ ·3H ₂ O | | + |
| Węglany | | | |
| Kalcyt | CaCO ₃ | + | + |
| Siarczany | | | |
| Gips | CaSO ₄ ·2H ₂ O | + | + |
| Baryt | BaSO ₄ | + | |

8.3.3 Dewitryfikacja szkliwa

Szkliwo jest jednym z głównych składników żużli hutniczych, jednocześnie jest również składnikiem najbardziej podatnym na oddziaływanie czynników zewnętrznych [11]. Proces przeobrażeń szkliwa, nazywany dewitryfikacją zachodzi ze zmienną intensywnością zależną od kontaktu szkliwa z migrującymi w zwałowisku roztworami. Na powierzchni szkliwa pojawiają się mikrospeknięcia, które w miarę postępującego procesu wietrzenia powiększają się obejmując coraz większe

partie szkliwa; w spękaniach tych gromadzą się produkty wietrzenia szkliwa; końcowym etapem procesu dewitryfikacji jest powstanie substancji amorficznej. Jest to zjawisko bardzo niekorzystne, gdyż w szkliwie na ogół są rozproszone metale, które w trakcie procesu dewitryfikacji mogą być uwalniane i w sprzyjających warunkach pH środowiska mogą migrować wraz z roztworami do otoczenia.

Proces dewitryfikacji szkliwa w obydwu analizowanych rodzajach żużli przebiegał w podobny sposób. Powstałe w pierwszym etapie drobne spęknięcia z czasem uległy powiększeniu, a powstałe w ten sposób szczeliny zostały wypełnione produktami wietrzenia szkliwa, w tym mikrokrystalicznymi wytrąceniami metalicznymi. Podczas dewitryfikacji ze szkliwa mogą być uwalniane metale, dotyczy to zwłaszcza szkliwa z żużli Zn-Pb, w którym rozproszony jest m.in. Zn, Pb i Cd. Uwalnianiu i migracji pierwiastków do otoczenia będzie sprzyjać zawarta w szkliwie siarka siarczanowa.

8.3.4 Utlenianie

W zwałowiskach odpadów hutniczych zarówno żużli stalowniczych, jak i żużli Zn-Pb odnotowano przede wszystkim utlenianie minerałów żelaza. W żużlach niezwiędniętych zazwyczaj zachowuje się wüstyt FeO oraz pierwotny magnetyt Fe₃O₄, w miarę postępu procesów wietrzenia pojawia się hematyt Fe₂O₃, a także wtórny magnetyt, który wydziela się m.in. w wyniku wietrzenia faz krzemianowych bogatych w żelazo (rys. 8.5).



Rys. 8.5 Zwiędnięta partia żużli Zn-Pb na zwałowisku w Rudzie Śląskiej

Źródło: fot. I. Jonczy

Procesom utleniania ulega także siarka zawarta w minerałach siarczkowych i szkliwie. Powstałe na tej drodze siarczany wraz z roztworami infiltrującymi zwałowiska migrują w ich profilu pionowym. Przykładowo w ośmiometrowej skarpie zwałowiska odpadów Zn-Pb zawartość siarczanów u szczytu skarpy wynosi

0,51% wag., natomiast u jej podnóża – 10,44% wag. W żuźlach Zn-Pb źródłem siarki są minerały rudne – galena oraz sfaleryt, stanowiące surowiec w procesie hutniczym. W przypadku żużli stalowniczych siarka stanowi zanieczyszczenie wprowadzane do pieca wraz z materiałem wsadowym, jej źródłem mogą być również gazy zawierające SO_2 będące produktem spalania paliw [13].

8.3.5 Hydratacja – uwodnienie

Proces hydratacji w żuźlach hutniczych związany jest z powstawaniem goethytu FeOOH z hematytu oraz gipsu $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ z anhydrytu CaSO_4 . W żuźlach stalowniczych CaO – wolne wapno przeobraża się w $\text{Ca}[\text{OH}]_2$ – portlandyt. Gips w silnie zwiędzłych odpadach hutniczych jest minerałem, który występuje w dość dużych ilościach, a jego identyfikacja podczas obserwacji mikroskopowych lub metodą dyfrakcji rentgenowskiej nie stwarza problemu, co zostało omówione poniżej. Obecność faz wodorotlenkowych również stwierdzono metodą dyfrakcji rentgenowskiej, jednak dla goethytu najbardziej wiarygodnym źródłem oznaczeń okazała się metoda spektroskopii mössbauerowskiej [16].

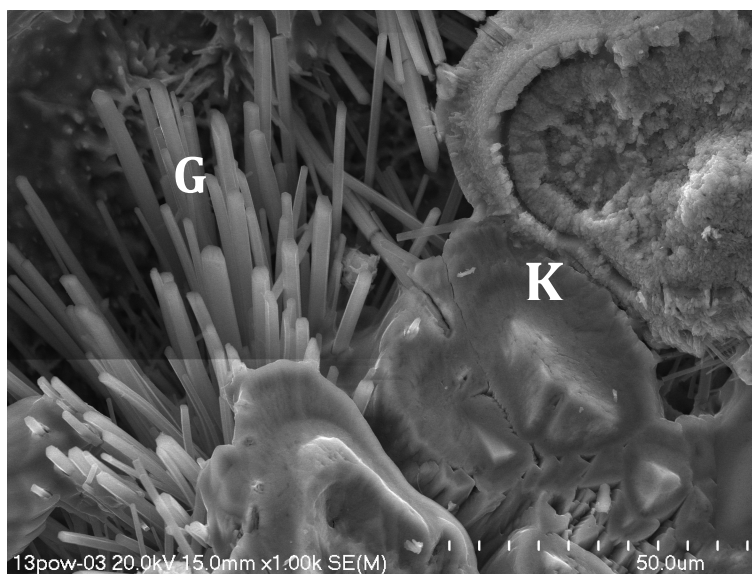
8.3.6 Krystalizacja minerałów wtórnych

Na powierzchni odpadów lub w ich porach często krystalizują minerały wtórne z grupy węglanów oraz siarczanów, reprezentowane odpowiednio przez kalcyt oraz gips. Sporadycznie na starym zwałowisku żużli Zn-Pb odnotowano również udział barytu wzbogaconego w Pb i Zn [11, 15]. Makroskopowo minerały te tworzą drobnokrystaliczny biały nalot (rys. 8.6), natomiast podczas badań przy wykorzystaniu mikroskopii elektronowej można było zaobserwować ich morfologię.



Rys. 8.6 Żuźle stalownicze pokryte białym nalotem minerałów wtórnych

Dla kalcytu charakterystyczne są tabliczki oraz nieregularne formy naciekowe, natomiast dla gipsu – igiełki (rys. 8.7).



Rys. 8.7 Gips (G) i kalcyt (K) krystalizujące w porach żużla stalowniczego; mikrofotografia SEM

8.4 DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ

Obserwacje terenowe zwałowisk oraz prowadzenie badań laboratoryjnych składu mineralogiczno-chemicznego zgromadzonego na nich materiału stanowią istotne elementy monitoringu terenów, gdzie ma miejsce składowanie odpadów przemysłowych. W wyniku oddziaływania czynników zewnętrznych odpady ulegają przemianom zarówno o charakterze mechanicznym, jak i chemicznym. Rejestracja i analiza zjawisk mających miejsce na istniejących zwałowiskach może dostarczyć cennych informacji dla przemysłu, w którym wtórnie wykorzystuje się odpady górnicze i hutnicze np. do produkcji różnego kruszywa. Wg Girczysa [10] bardzo często zapomina się, że odpad pochodzący z bieżącej produkcji i potencjalnie bezpieczny dla środowiska, po latach może stać się źródłem jego zanieczyszczenia.

Przeprowadzone badania wykazały, że odpady po górnictwie węgla kamiennego oraz po przeróbce hutniczej rud Zn, Pb i Fe składowane przez wiele lat na zwałowiskach Górnego Śląska uległy znacznym przemianom, czego konsekwencją jest szereg, niekorzystnych dla środowiska zjawisk. Są one związane z kruszeniem i rozdrabnianiem materiału odpadowego prowadzącego do tworzenia się form pylistych łatwo podatnych na wywiewanie oraz z zachodzącymi licznymi reakcjami chemicznymi, wśród których istotne znaczenie mają procesy utleniania. W odpadach po górnictwie węgla kamiennego utlenianie dotyczy przede wszystkim zawartego w nich pirytu, natomiast w odpadach hutniczych po przeróbce rud Zn-Pb proces ten związany jest z utlenianiem siarki siarczkowej zawartej w szklawie, której pierwotnym źródłem był sfaleryt i galena. W obydwu przypadkach procesy te prowadzą do zakwaszenia środowiska, a w dalszym czasie do uruchamiania i migracji zawartych w odpadach metali.

Uwagę należy zwrócić na skład chemiczny odpadów, zwłaszcza odpadów Zn-Pb, których niekorzystny wpływ na środowisko był już wielokrotnie wykazywany, jednak możliwości wykorzystania cynku w wielu technologiach powodują, że problem powstawania odpadów cynkowych jest wciąż aktualny. Prowadzone badania wykazały, że współczesne odpady przemysłowe i komunalne często zawierają koncentrację cynku przekraczającą 0,1%. Jest to tym bardziej niebezpieczne, że w procesach ich utylizacji tworzą się nietrwałe i aktywne fazy mineralne zawierające w swoim składzie Zn, Pb, Cd i As [2, 23].

Pod względem migracji metali do środowiska korzystniej wypadają zwałowiska żużli stalowniczych. Jest to związane z zawartością w ich składzie chemicznym dość znacznych ilości wapnia, co zapewnia ich alkaliczny charakter. Chociaż, jak wykazali w swojej pracy Mayes i in. [19], zbyt wysoka koncentracja Ca w żużlach również może stanowić potencjalne źródło zanieczyszczenia środowiska, zwłaszcza glebowego [14]. Wody, które infiltrują zwałowiska żużli stalowniczych charakteryzują się pH w granicach od 9 do 13. Przyczyną tego jest obecność w żużlach wolnego wapna – CaO, które jest uznawane za niekorzystny składnik, gdyż jego udział w procesie hydrolizy prowadzi do powstania portlandytu $\text{Ca}(\text{OH})_2$, który jest związkiem łatwo wymywalnym i rozpuszczalnym w wodzie [26]. W badanych żużlach nie stwierdzono już obecności wolnego wapna, oznaczono jedynie portlandyt.

Mając świadomość, w jakich warunkach dochodzi do przemian odpadów, a także jakie są ich konsekwencje, przed przystąpieniem do gospodarczego wykorzystania odpadów można przewidzieć skutki ich kontaktu z czynnikami zewnętrznymi oraz zachodzącymi zmianami pH środowiska. Szczególnie narażone na zanieczyszczenie są wody [1] oraz gleby w otoczeniu zwałowisk, zarówno pogórnich jak i pohutniczych. Badania prowadzone przez autorów [11, 14] wykazały w otoczeniu zwałowiska żużli Zn-Pb silne zanieczyszczenie kadmem, natomiast w glebie w bezpośrednim sąsiedztwie zwałowiska żużli stalowniczych oznaczono podwyższoną zawartość chromu. Wg Cabały i Sutkowskiej [3] oznaczenie obszarów objętych wpływami obecności zwałowisk lub dawnej eksploatacji rud jest niezwykle istotną kwestią podczas prac mających na celu monitoring środowiskowy. Zagrożone zanieczyszczeniem mogą być również wody podziemne, o czym w swoich pracach licznie wspomina Kovács in. [17], podając przykłady z terenów eksploatacji rud Zn-Pb na Węgrzech.

Wiedza ta jest niezwykle istotna dla zabezpieczenia istniejących zwałowisk, które nie są przewidziane do rozbiórki, jak również dla przedsiębiorstw, które planują utworzenie nowych składowisk spełniających odpowiednie wymagania techniczne dla budowy takich obiektów.

8.5 PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że:

1. W zwałowiskach żużli hutniczych w wyniku długoletniego składowania odpadów i tym samym oddziaływania na nie czynników zewnętrznych zachodzą procesy prowadzące do przeobrażeń składników żużli.
2. Pomimo zróżnicowanego składu mineralogiczno-chemicznego żużli Zn-Pb oraz żużli stalowniczych można wśród nich wyróżnić grupy składników najbardziej podatnych na przeobrażenia, jak również procesy chemiczne obejmujące te same grupy składników.
3. Stwierdzono, że w obydwu badanych zwałowiskach żużli hutniczych silnie zaznacza się proces dewitryfikacji szkliwa, który w efekcie końcowym prowadzi do uwalniania rozproszonych w żużlach metali ciężkich, co szczególnie jest niebezpieczne w przypadku szkliwa z żużli Zn-Pb, które oprócz metali ciężkich m.in. Zn, Pb i Cd zawiera dość znaczne ilości siarki siarczanowej. Obecność SO_3 powoduje zakwaszenie środowiska i wzmożoną migrację metali.
4. Proces utleniania w obydwu zwałowiskach żużli hutniczych związany jest przede wszystkim z utlenianiem związków żelaza, prowadzącym do powstania znacznych ilości hematytu, nadającego żużłom charakterystycznego czerownego zabarwienia; końcowym etapem jest hydratacja i powstanie wodorotlenków żelaza – goethytu $FeOOH$, jak również krystalizacja innych faz wtórnych m.in. gipsu i kalcytu.
5. Odpady po górnictwie i przeróbce węgla kamiennego cechuje zróżnicowana zdolność zakwaszająca, buforująca oraz różna zawartość chlorków, związana z genezą i warunkami kształtowania się formacji geologicznych; procesy geochemiczne zachodzące w bryle zwałowisk wpływają na wzrost zagrożenia zanieczyszczenia środowiska wodnego.
6. Ewolucja warunków termicznych zwałowisk zależy od szeregu procesów geochemicznych, obejmujących obieg materii wewnątrz zwałowiska oraz jego poszczególne stadia, takich jak reakcje chemiczne prowadzące do powstawania kwasów, reakcje buforujące, ługowanie materiału budującego zwałowiska oraz procesy wietrzenia i utleniania minerałów, wchodzących w skład odpadów.

LITERATURA

- [1] U. Aleksander-Kwaterczak, E. Helios-Rybicka. „Contaminated sediments as a potential source of Zn, Pb, and Cd for a river system in the historical metalliferous ore mining and smelting industry area of South Poland”. *Journal of Soils and Sediments*, Vol. 9, Issue 1, 2009, pp. 13-22.
- [2] J. Cabała. „Cynk w technosferze”. *Górnictwo i Geologia*, Tom 5, Zeszyt 4, 2012, s. 63-76.
- [3] J. Cabała, K. Sutkowska. „Wpływ dawnej eksploatacji i przeróbki rud Zn-Pb na skład mineralny gleb industrialnych, rejon Olkusza i Jaworzna”. *Prace*

- Naukowe Instytutu Górniczo-Politechniki Wrocławskiej*. *Studia i materiały*, Vol. 117, Nr 32, 2006, s. 13-22.
- [4] L. Chodyniecka, A. Bartela. „Charakterystyka mineralogiczna zwałowiska odpadów hutniczych po produkcji cynku „Rozamunda” i jego wpływ na środowisko”. *Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej* nr 15, Koszalin 1999.
- [5] L. Chodyniecka, T. Haber. „Procesy hipergeniczne na zwałowisku odpadów poflotacyjnych po produkcji cynku i ołowiu”. *Rudy i Metale Nieżelazne* nr 6, 1995.
- [6] Gawor Ł. *Der Einfluss von Rechtsvorschriften auf Rekultivierung und Folgenutzung von Bergehalden am Beispiel des Oberschlesischen Steinkohlebeckens und des Ruhrgebietes* (monografia). Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2011, s. 72.
- [7] Ł. Gawor. „Wybrane problemy sozologii górniczej na przykładzie regionu Górnego Śląska”. [w:] *O ekologiczno-sozologicznych aspektach ochrony środowiska*. Sierakowski M., Terlecka M. (red.), Wyd. Armagraf, Krosno, monografia, 2014, s. 65-74.
- [8] Ł. Gawor. „Coal mining waste dumps as secondary deposits exemplified on Upper Silesian Coal Basin and Lublin Coal Basin”. [in:] *Geology, Geophysics and Environment*, vol. 40 (3), 2014, p. 285-289.
- [9] Ł. Gawor, I. Jonczy. „Possibilities of recycling of metallurgical slags and coal mining wastes and reclamation of dumping grounds in Upper Silesian Coal Basin (southern Poland)” [in]: *RMZ Materials and Geoenvironment; Materials in Geokolje*, vol. 62, 2016, p. 271-276.
- [10] J. Girczys. „Warunki zagospodarowania odpadów wtórnych przemysłu cynkowo-ołowiowego”. *Ekoprofit* nr 2, 2002, s. 22-29.
- [11] I. Jonczy. *Charakterystyka mineralogiczno-chemiczna zwałowiska odpadów poprodukcyjnych huty cynku i ołowiu w Rudzie Śląskiej-Wirku oraz jego wpływ na środowisko*. Monografia, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2006.
- [12] I. Jonczy. „Zwałowiska odpadów hutniczych Zn-Pb jako źródła skażenia środowiska (na przykładzie zwałowiska w Rudzie Śląskiej-Wirku)”. *Kwartalnik Górniczo i Geologia*, Tom 1, Zeszyt 2, Gliwice 2006, s. 17-26
- [13] I. Jonczy. „Weathering processes in metallurgical slag dumps”. Materiały konferencyjne 15th *Conference with international participation Waste Management – Gospodarjenje z odpadki – GzO’14, Ljubljana, Słowenia* 2014. Dysk optyczny (CD-ROM), pp. 1-7.
- [14] I. Jonczy. *Studium mineralogiczno-chemiczne żużli stalowniczych ze zwałowiska i bieżącej produkcji w Gliwicach-Łabędach oraz oddziaływanie zwałowiska na gleby*. Monografia habilitacyjna, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2014.
- [15] I. Jonczy, B. Chwedorowicz. „Fazy wtórne na zwałowiskach odpadów hutniczych”. *Ekologia i Technika*, nr 1, 2016, s. 22-26.
- [16] I. Jonczy, J. Stanek. „Phase composition of metallurgical slag studied by Mössbauer spectroscopy”. *Nukleonika. International Journal of Nuclear Research*, Vol. 58, Issue 1, Warszawa 2013, pp. 127-131.
- [17] E. Kovács, J. Tamás, S.F. Bilinski, Omanović, H. Bilinski, I. Pižeta. „Geochemical study of surface water and sediment at the abandonem mining site at

- GyöngyöSOROSZI, Hungary". *Fresenius Environmental Bulletin*, Vol. 21, No. 5a, 2012, pp. 112-1218.
- [18] Ł. Kruszewski „Supergene sulphate minerals from the burning coal mining dumps in the Upper Silesian Coal Basin, South Poland". *International Journal of Coal Geology* 105, 2013, pp. 91-109.
- [19] W.M. Mayes, P.L. Younger, J. Aumônier. „Hydrogeochemistry of alkaline steel slag Leachates in the UK". *Water Air Soil Pollut.*, no. 195, 2008, pp. 35-50.
- [20] M. Misz-Kennan, M. Fabiańska. „Application of organic petrology and geochemistry to coal waste studies". *International Journal of Coal Geology*, 88, 2011, pp. 1-23.
- [21] M. Misz, M. Fabiańska, S. Ćmiel. „Organic components in thermally altered coal waste: preliminary petrographic and geochemical investigations". *International Journal of Coal Geology* 71, 2007, pp. 405-424.
- [22] M. Pawlikowski, J. Mazurek. „Zjawiska mineralogiczne i geochemiczne w hałdzie poflotacyjnej rud Zn-Pb ZGH Bukowno oraz w jej otoczeniu". *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, tom 16, zeszyt 1, 2000, s. 57-74.
- [23] P. Piantone, F. Bodéan, L. Chatelet-Snidaro. „Mineralogical study of secondary mineral phases from weathered MSWI bottom ash: implications for the modeling and trapping of heavy metals". *Applied Geochemistry*, No. 19, 2004, pp. 1891-1904.
- [24] K. Popiołek. *Górnośląski przemysł górniczo-hutniczy w drugiej połowie XIX wieku*. Śląski Instytut Naukowy w Katowicach, Katowice-Kraków 1965.
- [25] K. Popiołek. *Historia Śląska, wydanie II*. Śląski Instytut Naukowy, Katowice 1984.
- [26] H. Shen, E. Forssberg, U. Nordström. „Physicochemical and mineralogical properties of stainless steel slags oriented to metal recovery". *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 40, Issue 3, 2004, pp. 245-271.
- [27] S. Stefaniak, I. Twardowska. „Zmiany w profilu pionowym antropogenicznej strefy aeracji w wyniku reeksploatacji i redeponowania odpadów górnictwa węglowego". [w:] *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej*, seria Górnictwo, z. 267, 2005

WYBRANE PROCESY GEOCHEMICZNE ZACHODZĄCE W ZWAŁOWISKACH ODPADÓW PRZEMYSŁOWYCH Z REJONU GÓRNEGO ŚLĄSKA

Streszczenie: W artykule scharakteryzowano procesy geochemiczne zachodzące na zwałowiskach odpadów przemysłowych, które przez wiele lat poddane były składowaniu. Obserwacje terenowe oraz badania laboratoryjne wykonano w oparciu o materiał zgromadzony na wybranych zwałowiskach odpadów po górnictwie węgla kamiennego oraz odpadów hutniczych po przeróbce żelaza, cynku i ołowiu. Stwierdzono, że w wyniku oddziaływania czynników zewnętrznych odpady zgromadzone na zwałowiskach ulegają przemianom o charakterze mechanicznym oraz przeobrażeniom pod względem zmiany ich składu mineralnego i chemicznego.

Słowa kluczowe: zwałowiska odpadów przemysłowych, odpady hutnicze, odpady po górnictwie węgla kamiennego, procesy geochemiczne

CHOSEN GEOCHEMICAL PROCESSES OCCURRING IN INDUSTRIAL WASTE DUMPS IN UPPER SIESIAN REGION

Abstract: In the paper there are described geochemical processes occurring on industrial waste dumps, which has been stored for years. Field observations and laboratory tests have been done on the basis of material gathered on chosen waste dumps after hard coal mining and metallurgic waste after preparation of iron, zinc and lead. It was determined that as a result of exogenous processes the wastes disposed on dumps undergo changes of mechanical character and metamorphosis considering changes of mineral and chemical composition.

Key words: industrial wastes dumps, metallurgic wastes, hard coal mining wastes, geochemical processes

dr hab. inż. Iwona Jonczy
Politechnika Śląska,
Wydział Górnictwa i Geologii
Instytut Geologii Stosowanej
ul. Akademicka 2, 44-100 Gliwice
e-mail: iwona.jonczy@polsl.pl

dr Łukasz Gawor
Politechnika Śląska,
Wydział Górnictwa i Geologii
Instytut Geologii Stosowanej
ul. Akademicka 2, 44-100 Gliwice
e-mail: lukasz.gawor@polsl.pl

Data przesłania artykułu do Redakcji: 06.2016

Data akceptacji artykułu przez Redakcję: 09.2016