

**Lucyna Czekaj\*, Jerzy Fijał\*\*, Ireneusz Grzywnowicz\*\*\*,  
Aleksandra Jamrozik\***

**WPLYW ODPADÓW WIERTNICZYCH  
NA WYBRANE FIZYKOCHEMICZNE WŁAŚCIWOŚCI  
GRUNTU SPOISTEGO\*\*\*\***

**1. WSTĘP**

Odpady wiertnicze, a szczególnie ich drobnoziarnista frakcja, mogą kumulować zanieczyszczenia szkodliwe dla środowiska przyrodniczego. Pylasto-koloidalna frakcja ziarnowa niekiedy stanowi 70÷80% fazy stałej odpadu. Drobnodispersyjną frakcję mineralną stanowią głównie krzemiany o strukturze warstwowej (w tym smektyty), węglany (kalcyt, dolomit), a także bezpostaciowa krzemionka, wodorotlenki Fe, Mn. Minerale te ulegają kompleksacji z hydrofilnymi makromolekułami i polimerami organicznymi. Kompleksy te stanowią układy koloidalne, zwykle o dużej lepkości, niskiej przewodności hydraulicznej, wysokiej wodochłonności. Pozostałe składniki mineralne omawianego układu koloidalnego odpadu tworzą suspensyjną fazę w środowisku wodnym.

Uciążliwym zanieczyszczeniem obecnym w odpadach wiertniczych są bardzo często rozpuszczalne sole, najczęściej pierwiastków alkalicznych w postaci chlorków, siarczanów czy wodorowęglanów występujących w nadmiarowych ilościach. Koncentracja tych soli często determinuje możliwość zagospodarowania odpadów, a w szczególności na drodze ich wprowadzenia do środowiska glebowo-gruntowego, gdyż nadmiar soli wpływa bardzo istotnie na równowagi jonowe w kompleksie sorpcyjnym i metabolizm komórek organizmów roślinnych. Zasolenie stanowi więc istotne kryterium utylizacji odpadu w środowisku gruntowo-glebowym.

Celem przeprowadzonych badań było:

- określenie zawartości mikro- i makroskładników w odpadzie wiertniczym (O) i gleby (GL), oraz w mieszaninie gleba-odpad (M GL-O);
- określenie składu kompleksu sorpcyjnego gleby, oraz zawartości kationów wymiennych odpadu wiertniczego;

---

\* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

\*\* Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH, Kraków

\*\*\* Akademia Rolnicza, Zakład Chemii Rolnej, Kraków

\*\*\*\* Praca została wykonana w ramach projektu badawczego KBN – umowa nr 18.25.190.284

- określenie właściwości buforowych odpadu i gleby z udziałem odpadu;
- oszacowanie zdolności uwalniania się rozpuszczalnych składników z odpadu do gleby;
- określenie wpływu odpadu wiertniczego na właściwości gleby brunatnej.

## 2. MATERIAŁY I METODY BADAŃ

Badaniom poddano:

- glebę brunatną wytworzoną z utworów pyłowych lessopodobnych zalegających na utworach fliszowych warstw krośnieńskich;
- odpad wiertniczy – zużytą płuczkę bentonitową, płuczkę beziłową, urobek skalny (profil geologiczny: gliny, piaski, żwiry, iłowce, mułowce, piaskowce, anhydryty, wapienie, margle);
- mieszaninę gleba-odpad (1:2 m/m).

Metodyka badań:

- niektóre właściwości fizykochemiczne gleby i odpadu wiertniczego oraz ich mieszaniny podano w tabeli 1; odczyn gleby i odpadu oznaczono potencjometrycznie w wodzie i w roztworze 1 m KCl; zawartość węglanów metodą Scheiblera, a zawartość próchnicy w glebie metodą Tiurina;
- oznaczenie składu kompleksu sorpcyjnego gleby oraz składu kationów wymiennych odpadu dokonano, stosując ekstrakcję zasadowych kationów wymiennych octanem amonu, a kationów kwasowych octanem sodu (tab. 2);
- całkowitą zawartość makroelementów oraz mikroelementów i metali ciężkich w glebie, odpadzie wiertniczym oraz w mieszaninie gleby z odpadem w stosunku (1:2 m/m) oznaczono, roztwarzając próbki w roztworach stężonych kwasów HNO<sub>3</sub> i HClO<sub>4</sub> po uprzednim utlenieniu materii organicznej (tab. 3–5);
- skład wyciągów wodnych z odpadu i mieszaniny gleba-odpad wykonano przy użyciu ICP AES firmy Perkin Elmer „Plasma 40” (tab. 6 i 7);
- właściwości fizyczne badanych próbek określono zgodnie z normą PN-88/B-04481: *Grunty budowlane. Badanie próbek gruntu* (tab. 8);
- ocenę właściwości buforowych badanych próbek określono, stosując metodę wykreślenia krzywych buforowych na podstawie pomiarów pH podczas miareczkowania próbki roztworem silnego kwasu i silnej zasady (rys. 1).

## 3. WYNIKI BADAŃ

**Tabela 1**  
Analiza wybranych własności chemicznych próbek

Próba	pH		CaCO <sub>3</sub>	C-org.	Próchnica
	H <sub>2</sub> O	KCl	%	%	%
Gleba	7,60	6,56	Brak	1,98	1,98
Odpad	8,40	7,87	16,53	–	–
M GL-O	7,98	7,62	11,02	1,32	–

**Tabela 2**

Skład kationów wymiennych w kompleksie sorpcyjnym w glebie i w odpadzie wiertniczym

Próba	Kationy wymienne										Kh	Pojemność sorpcyjna T	V
	Na	K	Ca	Mg	Zn	Na	K	Ca	Mg	Zn		mmol(+)/kg	%
	mg/kg					mmol(+)/kg							
1	62,8	258	5030	522	–	2,7	6,6	251,1	43,0		5,5	309,3	98
2*	140	1960	10950	1670	66,9	6,09	50,13	546,43	137,42	1,02	–	–	–

1 – gleba (G)

2 – odpad (O).

\* – ilość metali wypieranych do roztworu w czasie ekstrakcji odpadu przy użyciu octanu amonu nie może być przeliczana na jego pojemność wymienną, gdyż jony octanowe mogą wywoływać kompleksację takich pierwiastków jak Ca, Mg, Zn.

**Tabela 3**

Całkowita zawartość makroelementów w badanych próbach

Próba	Ca	Mg	K	Na	P	N
	g/kg					%
Gleba	5,25	2,17	0,91	0,32	0,21	0,46
Odpad	30,25	3,85	6,27	4,51	–	–

**Tabela 4**

Całkowita zawartość mikroelementów w badanych próbach

Próba	Zn	Cu	Fe	Mn
	mg/kg			
Gleba	65,87	14,72	15000	367
Odpad	343,8	26,24	17862	484

**Tabela 5**

Całkowita zawartość metali ciężkich w badanych próbach

Próba	Cr	Cd	Pb	Ni
	mg/kg			
Gleba	23,98	0,612	12,92	19,51
Odpad	19,35	0,412	17,22	24,95

**Tabela 6**

Analiza chemiczna wyciągów wodnych z odpadu

Próba	Na	K	Ca	Mg	Zn	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
	g/kg				mg/kg	g/kg		
1	1,96	1,88	0,01	0,1	0,55	3,49	1,13	0,14
2	2,75	2,96	0,1	0,64	9,22	4,51	3,77	2,14

1 – wyciąg wodny z odpadu (1:2),

2 – wyciąg wodny z odpadu (1:100).

**Tabela 7**

Analiza chemiczna wyciągów wodnych z mieszanki gleba-odpad (1:2 m/m)

Próba	Na	K	Ca	Mg	Zn
	g/kg				mg/kg
1	1,03	0,65	0,24	0,02	0,45
2	1,13	1,37	0,46	0,05	4,2

1 – wyciąg wodny z M GL-O (1:2),

2 – wyciąg wodny z M GL-O(1:100).

**Tabela 8**

Właściwości fizyczne badanych próbek

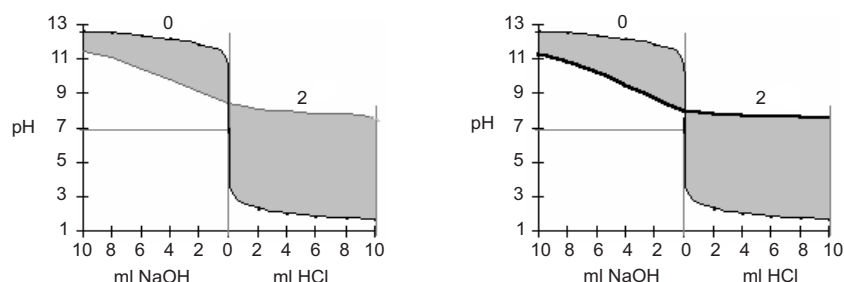
Próba	Chłonność wody wg Enslina	Granica płynności $w_L$	Granica plastyczności $w_p$	Wskaźnik plastyczności $I_p$
	ml/100 g	%	%	%
1	53	31,9	22,1	9,8
2	69	46,8	27,0	19,8

1 – gleba,

2 – M GL-O.

Zarówno badana gleba, jak i odpad i mieszanina gleby z dodatkiem odpadu (1:2 m/m) wykazały wysoką zawartość frakcji drobnoziarnistej (powyżej 80% wag.). Zawartość kationów wymiennych odpadu wykazuje zdecydowany nadmiar soli kationów zasadowych w porównaniu z ich zawartością w kompleksie sorpcyjnym gleby (tab. 2). Udział Zn w odpadzie jest blisko trzykrotnie wyższy w stosunku do zawartości w glebie. Pozostałe metale ciężkie są w zasadzie na porównywalnym poziomie (tab. 3, 4, 5), w stężeniach dopuszczalnych w standardach jakości gleby i jakości ziemi (DZ.U. Nr 165 poz. 1359 z dn. 09.09.2002 r.)

Z przedstawionych na rysunku 1 krzywych buforowych i powierzchni buforowania próbek wynika, że próbka M GL-O (1:2 m/m) o odczynie zasadowym, zasobna w koloidy mineralne i organiczne, ma zdolność buforowania zarówno kwasów jak i zasad. Sam odpad wiertniczy (z udziałem węglanów) przeciwdziała skutecznie zakwaszeniu.



**Rys 1.** Krzywe buforowe i powierzchnie buforowania wyznaczone dla próbek o właściwościach podanych w tabeli 1, gdzie: 0 – próba kontrolna (piasku kwarcowego), 1 – odpad wiertniczy, 2 – gleba z dodatkiem odpadu wiertniczego (1:2% wag.)

W świetle uzyskanych wyników, łatwo wymywalne wodą są z odpadu sole potasowe i sodowe w postaci chlorków, siarczanów i wodorowęglanów. Trudno uruchamiane są sole wapniowe i magnezowe. Sumaryczne zasolenie wyciągów wodnych (1:2) są rzędu 1% wag. Przy użyciu nadmiarowych ilości rozpuszczalnika roztwory zwiększają swoją mineralizację i stanowią w przybliżeniu około 6% wag. (tab. 6, 7). Stężenia te mogą pojawić się w roztworze glebowym. Dla większości roślin graniczne wartości przewodnictwa elektrolitycznego wynoszą 2 ms/cm, co odpowiada stężeniu soli w roztworze glebowym w przybliżeniu 1300 mg/kg. Zawartość powyżej 2% soli w roztworze glebowym, tj. w stosunku do potrzeb uprawianych roślin i pojemności kompleksu sorpcyjnego gleby, prowadzi do zachwiania równowagi chemicznej i biologicznej gleby, obniżenia jej żyzności i urodzajności.

Zawartość naturalna Zn wg PIOŚ dla gleb o pH 5,6÷6,5 i zawartości części spławialnych 35÷55% wynosi do 100 mg/kg. W badanym odpadzie wiertniczym zawartość cynku wynosi 343,8 mg/kg. Około 19% cynku znajduje się w składzie kationów wymiennych. Tylko około 2% cynku zostaje wymyta wodą. Pozostała zawartość cynku jest unieruchomiona.

Wskaźnik plastyczności  $I_p$  określa plastyczne właściwości gruntu. Jak wynika z danych w tabeli 8, odpad zwiększa wilgotność badanej gleby brunatnej. Wzrostowi podlega zarówno wartość wilgotności granicy płynności, jak i wilgotności granicy plastyczności, wskaźnik plastyczności  $I_p$  gleby z udziałem odpadu wzrasta blisko o 10%, zwiększając tym samym spoiwość gleby. Ten kierunek zmian plastyczności gleby polepsza jej odporność na działanie wody oraz spowalnia zmiany jej konsystencji.

#### 4. WNIOSKI

- Wysokie zawartości soli w odpadzie, obecność metali ciężkich i toksycznych związków organicznych ograniczają pozostawienie odpadu w miejscu jego wytwarzania, najczęściej poprzez zmieszanie z gruntem.
- Badanie chemizmu odpadu wskazuje, że największą przeszkodą w jego zagospodarowaniu w środowisku naturalnym jest nadmiarowy udział soli mineralnych.
- Dla kształtowania poziomu zanieczyszczenia solami mineralnymi gleb dotowanych odpadem wiertniczym niezbędne jest wykonanie drenażu uzyskanych antropogenicznych układów glebowych w połączeniu z odpowiednią agro- i fitoremediacją.

## LITERATURA

- [1] Fijał J., Gonet A., Stryczek S., Czekaj L.: *Characterization of chemical, mineral and rheological properties of oil polluted drilling wastes and their detoxication.* Jubilee International Scient. Session., Univ. Mining and Geology, Sofia, Bulgaria, part II, 2003