

MIROSLAWA GILEWSKA, KRZYSZTOF OTREMBKA

Katedra Gleboznawstwa i Rekultywacji
Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

GEOCHEMICZNE WŁAŚCIWOŚCI GRUNTU POGÓRNICZEGO ZBUDOWANEGO Z UTWORÓW MIOCEŃSKICH

THE GEOCHEMICAL PROPERTIES OF POST LIGNITE MINING GROUND BUILT FROM MIOCENE ROCKS

Streszczenie. W nadkładzie złóż węgla brunatnego eksploatowanego w rejonie Turku udział utworów toksycznych jest niewielki. Są to utwory miocenijskie, głównie piaski i mułki zawierające piryt (FeS_2). Zalegają one w stropie węgla oraz soczewkach bezwęglowych i z reguły są deponowane w dolnych partiach zwałowisk. Ich obecność w warstwie wierzchniej zwałowisk wskazuje na znaczące błędy w technologii górniczej. Produktami wietrzenia pirytu są kwas siarkowy, związki żelaza i związki siarki. Powstający kwas siarkowy zakwasza grunt, zmniejsza pH do wartości w granicach 2,48-3,07. Bardzo kwaśnemu odczynowi towarzyszy duża, toksyczna dla roślin kwasowość wymienna. Zawartość siarki całkowitej w wierzchniej, 25-centymetrowej warstwie gruntu wynosi od 800 do 1240 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Stosunek siarki ogólnej do siarczanowej dochodzi do 52,41. Potwierdzeniem ekstremalnie złych właściwości gruntu pogórniczego jest całkowity wypad szaty roślinnej wprowadzonej w ramach rekultywacji biologicznej.

Słowa kluczowe: piryt, wietrzenie, odczyn, siarka, fitotoksyczność

Wstęp

W nadkładzie złóż węgla brunatnego eksploatowanego w rejonie Turku przez Kopalnię Węgla Brunatnego „Adamów” S.A. udział utworów toksycznych jest niewielki. Są to utwory miocenijskie, głównie piaski i mułki, a także ropy zawierające piryt (FeS_2) – związek zdolny do tworzenia w procesie wietrzenia silnego kwasu mineralnego, jakim jest kwas siarkowy. Wymienione skały zalegają w stropie węgla oraz soczewkach bezwęglowych i na ogół w trakcie budowy zwałowiska są deponowane w jego dolnych partiach. W przypadkach szczególnych, uwarunkowanych technologią robót górniczych, są lokowane w jego wierzchniej warstwie i losowo rozmieszczane wśród mas

ziemnych zbudowanych z dominujących w nadkładzie skał czwartorzędowych. Wydobyty na powierzchnię piryty, po zetknięciu z wodą i tlenem, stają się aktywne.

Powierzchnie zwałowisk KWB „Adamów” S.A. zbudowane z utworów zawierających piryty są z reguły niewielkie, zajmują od 0,5 do 1,5 ha. Rzadko tworzą fragmenty większe, dochodzące do 6 ha. Są to utwory niezarastające, zaznaczające się wyraźnie na zwałowiskach. Rekultywacja biologiczna takich gruntów jest bardzo trudna, o czym donoszą m.in. KNABE (1959), SKAWINA i ZUBIKOWSKA-SKAWINOWA (1964), GREINERT (1995), KATZUR i LIEBNER (1995, 1999), GILEWSKA (1997), KRZAKLEWSKI i IN. (1997 a, 1997 b).

Celem badań autorów było poznanie właściwości geochemicznych gruntów pogórnicznych zbudowanych z utworów mioceńskich.

Material i metody

Obiektem badań na zwałowisku wewnętrznym kopalni „Adamów” była 6-hektarowa powierzchnia całkowicie pozbawiona szaty roślinnej. Jest ona zbudowana z zawęglonych i żelazionych piasków mioceńskich, w których losowo są rozmieszczone okruszki skał spoiстых – iłów i mulków. W masie ziemnej są obecne również liczne wkładki lignitów i konkrecje żelaziste. Na całej powierzchni rozwinęły się procesy erozji wietrznej i wodnej.

Próbki do badań pobrano metodą punktów rozproszonych z wierzchniej, 25-centymetrowej warstwy zwałowiska z 2-hektarowej powierzchni. Uznano ją za reprezentatywną dla badanego gruntu. W wybranych miejscach wykonano również wiercenia gleboznawcze i pobrano próbki glebowe z czterech warstw; 0-25 cm, 25-50 cm, 50-75 cm i 75-100 cm.

W pobranych próbkach oznaczono:

- skład granulometryczny metodą areometryczną Prószyńskiego,
- odczyn w H_2O i w KCl w $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
- podatność na utlenianie siarczków z użyciem H_2O_2 (STRZYSZCZ 1985),
- zawartość węglanów wapnia metodą Scheiblera,
- kwasowość wymienną metodą Kappena,
- glin wymienny metodą Sokołowa,
- zawartość S_{og} według normy PB.58,
- zawartość $S-SO_4$ według normy PB.15.

Do analizy statystycznej uzyskanych wyników wykorzystano współczynnik zmienności Persona $V\%$ – odchylenie standardowe S danej cechy podzielone przez jej wartość średnią. Z uwagi na ograniczoną ilość miejsca w pracy zamieszczono tylko wybrane wyniki.

Wyniki

Uziarnienie badanego gruntu, jak wynika z danych (tab. 1), jest zróżnicowane: od piasku luźnego do gliny piaszczystej. Zwraca uwagę bardzo kwaśny odczyn gruntu. Mierzone w H_2O pH wynosi od 2,90 do 3,54, a w $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl – 2,48-3,07. Silne

Tabela 1. Skład granulometryczny gruntu (%)
Table 1. Texture of ground (%)

Nr próbki Sample No	Średnica frakcji – Fraction diameter			Grupa granulometryczna wg PTG (KLASYFIKACJA... 2009) Texture group acc. to Polish Ground Society (KLASYFIKACJA... 2009)
	2-0,05 mm	0,05-0,002 mm	< 0,002 m	
1	70	17	13	gp
2	89	8	3	ps
3	74	18	8	gp
4	97	2	1	pl
5	83	16	1	pg
6	89	10	1	ps
7	96	3	1	pl

zakwaszenie gruntu wskazuje na zachodzący proces wietrzenia pirytu i wytworzenie się już dużej ilości kwasu siarkowego.

Bardzo kwaśnemu odczynowi towarzyszy duża, toksyczna dla roślin kwasowość wymienna, na którą składają się wodór wymienny (H^+) i glin wymienny Al^{3+} (tab. 2). Ilość wodoru wymiennego wynosi od 9,11 do 20,29 $cmol(+)\cdot kg^{-1}$ gruntu, glinu ruchomego – od 1,06 do 1,84 $cmol(+)\cdot kg^{-1}$.

Tabela 2. Wybrane właściwości chemiczne gruntu
Table 2. Some chemical properties of ground

Nr próbki Sample No	pH		Kwasowość wymienna Exchange acidity ($cmol(+)\cdot kg^{-1}$)		CO_2 (%)	$CaCO_3$ ($g\cdot kg^{-1}$)
	H_2O	1 mol KCl	H_w	Al_w		
1	3,54	2,71	10,58	1,84	0,163	3,71
2	2,70	2,48	20,29	1,79	0,113	2,56
3	2,90	2,53	19,93	1,14	0,125	2,86
4	3,72	3,00	9,11	1,02	0,135	3,10
5	2,88	2,62	17,13	1,06	0,141	3,22
6	3,41	3,07	11,19	1,14	0,113	2,58
7	3,20	2,98	13,80	1,06	0,193	4,42
Średnia Mean	3,19	2,77	14,57	1,29	0,14	3,2
S	0,38	0,24	4,57	0,36	0,03	0,7
V%	11,94	8,77	31,40	27,81	20,65	20,79

Dla oceny możliwości dalszego wietrzenia pirytu i zdolności buforowych gruntu wykorzystano test na utlenianie pirytu z użyciem H_2O_2 (STRZYSZCZ 1985). Woda utleniona powoduje oksydację siarczków do kwasu siarkowego, który w przypadku obecności węglanów w gruncie jest neutralizowany. Przebieg tego procesu odzwierciedlają pomiary pH w H_2O i w H_2O_2 wykonywane po upływie określonego czasu, w naszych badaniach po 1, 24, 48, 96 i 168 h (tab. 3). Wszystkie pomiary pH wykazały bardzo kwaśny odczyn gruntu. Mierzone w H_2O pH po upływie 1 h zawierało się w granicach od 2,73 do 3,41 i w trakcie 7 dni w tych samych próbkach zmieniło się nieznacznie. pH w H_2O_2 przy pierwszym pomiarze było – w porównaniu z pH mierzonym w wodzie – o jednostkę mniejsze i wynosiło od 1,70 do 2,99. W końcowej fazie pomiarów (168 h) pH oscyloowało w granicach 1,59-2,68. Te dane wskazują, że będzie zachodzić dalsze wietrzenie dwusiarczków żelaza. W świetle uzyskanych wyników można przypuszczać, iż stężenie jonów wodorowych H^+ w roztworze glebowym przy tych wartościach pH może wzrosnąć mniej więcej o $0,009 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Badania wykazały również, że analizowany grunt ma niewielką zdolność samoistnej neutralizacji powstającego kwasu siarkowego. Niewielkie zdolności buforowe gruntu wynikają z małej ilości węglanów. Ich średnia ilość w przeliczeniu na $CaCO_3$, jak wynika z danych zamieszczonych w tabeli 2, wynosi $3,2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. Do neutralizacji 1% pirytu potrzeba, jak podaje STRZYSZCZ (1978), 1,59% $CaCO_3$.

Tabela 3. Test podatności na utlenianie po upływie określonego czasu
Table 3. Test of susceptibility to oxidizing after a certain time passage

Nr próbki Sample No	1 h		24 h		48 h		96 h		168 h	
	pH									
	H_2O	H_2O_2	H_2O	H_2O_2	H_2O	H_2O_2	H_2O	H_2O_2	H_2O	H_2O_2
1	3,41	2,33	3,47	2,15	3,44	2,16	3,35	2,33	3,35	2,43
2	2,88	1,97	2,74	1,87	2,76	1,85	2,85	2,02	2,83	2,30
3	2,73	1,70	2,69	1,64	2,87	1,63	2,64	1,72	2,65	1,74
4	2,98	1,83	2,99	1,75	2,99	1,95	2,95	1,96	2,95	1,96
5	2,82	1,99	2,80	1,97	2,79	1,95	2,79	1,95	2,80	1,95
6	2,97	2,51	2,92	2,61	2,91	2,60	2,90	2,59	2,89	1,59
7	3,07	2,99	2,83	2,55	2,82	2,53	2,80	2,69	2,80	2,68
Średnia Mean	2,98	2,18	2,92	2,07	2,94	2,09	2,89	2,18	2,89	2,09
S	0,22	0,45	0,26	0,37	0,23	0,35	0,22	0,36	0,22	0,39
V%	7,39	20,60	9,00	18,28	7,94	17,05	7,68	16,63	7,62	18,67

Zawartość siarki oraz jej form ilustrują dane zamieszczone w tabeli 4. Koncentracja siarki ogółem, jak wynika z tych danych, wynosi od 800 do $1240 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Są to wartości znacznie większe od uznanych przez SKAWINĘ i ZUBIKOWSKĄ-SKAWINOWĄ (1964)

Tabela 4. Formy siarki i ich zawartość
Table 4. Forms of sulphur and their contents

Nr próbki Sample No	S _{og} (mg·kg ⁻¹)	S-SO ₄ (mg·kg ⁻¹)	$\frac{S-SO_4}{S_{og}}$
1	800	123	15,37
2	840	246	29,28
3	1 240	650	52,41
4	980	187	19,08
5	1 142	559	48,94
6	962	215	22,34
7	822	192	23,35
Średnia Mean	840,86	310,28	30,11
S	382,54	206,05	14,70
V%	45,49	66,40	48,83

za toksyczne. Toksyczność gruntu zwiększa się w wyniku dużej zawartości siarki siarczanowej. Jej ilość oscyluje od 123 do 246 mg·kg⁻¹ gruntu. Są to ilości kilkakrotnie przewyższające zawartość siarki siarczanowej w glebach poddawanych silnej antropopresji. Stosunek siarki siarczanowej do ogólnej jest szeroki i dochodzi nawet do 52,41 (tab. 4). Znajdujące się w gruncie siarczany to głównie łatwo rozpuszczalne w wodzie siarczany żelaza i glinu. Na ich obecność w jakościowo zbliżonym substracie glebowym zwracają uwagę KATZUR i LIEBNER (1999).

Uzyskane wyniki badań wskazują, że bardzo kwaśny odczyn, nadmiar związków siarki, uniemożliwiają, wręcz wykluczają rozwój roślin wyższych. Źródłem toksyczności jest wietrzejący piryt. Zwrócił na to uwagę już w 1959 roku KNABE.

Dyskusja

W geochemii siarczki, a zwłaszcza piryt, są uznawane za minerały bardzo wrażliwe na warunki atmosferyczne – wodę i tlen. Skutkiem aktywności chemicznej pirytu jest bardzo kwaśny, niespotykany w glebach mineralnych, odczyn. Mierzone w H₂O pH wynosi od 2,70 do 3,54. Według stopnia zakwaszenia, kryterium opartego na pomiarach pH w H₂O stosowanego w diagnostyce gruntów pogórnicznych (KRZAKLEWSKI i IN. 1997 b), ten zakres pH pasuje badany grunt na pograniczu gruntów toksycznie kwaśnych i silnie toksycznie kwaśnych. Przeprowadzony test podatności na utlenianie dwusiarczki, umożliwiający, według STRZYSZCZA (1985), prognozowanie stanu zakwaszenia, wskazuje, że stężenie jonów wodorowych w roztworze glebowym może jeszcze wzrosnąć.

KATZUR i LIEBNER (1995), a także STRZYSZCZ (1978), zwracają jednak uwagę, że w warunkach zwałowiskowych trudno jest określić początek wietrzenia pirytu, czas jego trwania i zakończenia. Dodają także, że proces wietrzenia pirytu, jak wiadomo, jest nie tylko procesem chemicznym, lecz także biologicznym (KNABE 1959, KATZUR 1977).

Przy zawartości 0,5% pirytu może się wytworzyć, jak podają SKAWINA i ZUBIKOWSKA-SKAWINOWA (1964), w wierzchniej, 1-metrowej warstwie zwałowiska, na powierzchni 1 ha, około 125 Mg kwasu siarkowego. KATZUR i LIEBNER (1999) informują, że strefa wietrzenia pirytu w utworach piaszczystych sięga głębokości 6-8 m. Obok kwasu siarkowego powstają siarczany żelaza, których hydroliza prowadzi do powstania dodatkowej ilości tego kwasu. Kwas siarkowy stymuluje rozkład większości minerałów, w tym krzemianów. Rozpad krzemianów, zdaniem KRZAKLEWSKIEGO i IN. (1997 b), powoduje uruchomienie glinu (Al^{3+}), manganu (Mn^{2+}), a także żelaza (Fe^{3+}). KRZAKLEWSKI i IN. (1997 a) podają również, że decydujące znaczenie dla ekstremalnie kwaśnej reakcji, która zachodzi przy zdeponowaniu na powierzchni zwałowisk trzeciorzędowych zasiarczonych utworów, ma zawartość siarki. W utworach o składzie granulometrycznym piasków wystarczy 0,05% siarki całkowitej, aby pH spadło poniżej wartości wykluczających wzrost roślin naczyniowych. W badanym gruncie zawartość siarki znacznie przekracza tę wartość.

W górnictwie węgla brunatnego grunty zbudowane z zasiarczonych utworów mioceńskich nie bez powodu są zaliczane do gruntów o najwyższym stopniu trudności rekultywacji.

Wnioski

1. Potwierdzono, że nadmiar pirytu kształtuje właściwości geochemiczne gruntów pogórnicznych zbudowanych z utworów mioceńskich.

2. Skały mioceńskie zawierające nadmiar pirytu, w przypadku ich małego udziału w nadkładzie złóż węgla brunatnego, a taki ma miejsce w kopalni „Adamów”, powinny być bezwzględnie lokowane w dolnych partiach zwałowisk. Wydobycie ich na powierzchnię i zdeponowanie w wierzchniej warstwie należy uznać za duży błąd w gospodarce nadkładem.

3. Grunty pogórniczne zbudowane z utworów mioceńskich pozostają przez wiele lat pozbawione szaty roślinnej, co uniemożliwia kształtowanie na terenach pogórnicznych funkcjonalnej i gospodarczo użytecznej przestrzeni produkcyjnej. Skutkuje to także negatywnym postrzeganiem działalności górniczej, a odkrywkowej w szczególności.

Literatura

- GILEWSKA M., 1997. Rekultywacja biologiczna gruntów pogórnicznych w aspekcie wietrzenia dwusiarczków żelaza. *Rocz. AR Pozn.* 294, *Melior. Inż. Środ.* 19, cz. I: 7-19.
- GREINERT H., 1995. Wpływ podwyższonego poziomu nawożenia NPK na efektywność leśnej rekultywacji zwałowisk po kopalni węgla brunatnego. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 418: 638-642.

- KATZUR J., 1977. Die Grundmelioration von schwefelhaltigen extrem saurem Kippboden. *Tech. Uewelsch.* 18: 52-62.
- KATZUR J., LIEBNER F., 1995. Erste Ergebnisse eines Grossblysimeterversuches zu den Auswirkungen der Abraumsstrate und Aschemelioration auf Sickerwasserbildung und Stoffrachten der Sickerwässer auf den Kippen und Halden des Braunkohlenbergbaues. *Arch. Acker- Pflanzbau Bodenkd.* 39: 175-188.
- KATZUR J., LIEBNER F., 1999. Untersuchungen zum Einfluß mikrobiell katalysierter Redowprozesse auf die Entwicklung der Sicker- und Grundwasserqualität in den Kippenmassiven des Lausitzer Braunkohlereviere. W: *Górnictwo odkrywkowe – środowisko – rekultywacja ze szczególnym uwzględnieniem KWB „Bełchatów”*. Cz. I. Red. W. Krzaklewski. Drukrol, Kraków: 5-19.
- KLASYFIKACJA uziarnienia i utworów mineralnych – PTG 2008. 2009. *Rocz. Glebozn.* 60, 2: 5-16.
- KNABE W., 1959. Zur Wiederurbarmachung im Braunkohlenbergbau. VEB, Berlin.
- KRZAKLEWSKI W., KOWALIK S., WÓJCIK J., 1997 a. Rekultywacja utworów toksycznie kwaśnych w górnictwie węgla brunatnego. *Monos, Kraków.*
- KRZAKLEWSKI W., KOWALIK S., WÓJCIK J., KOZŁOWSKI T., 1997 b. Występowanie i rekultywacja utworów toksycznie kwaśnych na zwałowiskach górnictwa węgla brunatnego w Polsce. W: *Górnictwo odkrywkowe a ochrona środowiska – fakty i mity*. Red. A. Grochowska-Piróg. Scriptum, Kraków: 213-223.
- SKAWINA T., ZUBIKOWSKA-SKAWINOWA L., 1964. Zagadnienia toksyczności i neutralizacji na rekultywowanych zwałowiskach KWB „Turów”. *Węgiel Brun.* 2: 135-142.
- STRZYSZCZ Z., 1978. Chemiczne przemiany utworów karbońskich w aspekcie biologicznej rekultywacji i zagospodarowania centralnych zwałowisk. *Pr. Stud. Inst. Podst. Inż. Środ. PAN* 60.
- STRZYSZCZ Z., 1985. Verwitterungsprozesse und Verwitterungsprognostik in Bergbau-Halden für die Rekultivierung. *Mitt. Dtsch. Bodenk. Ges.* 43/II: 897-901.

THE GEOCHEMICAL PROPERTIES OF POST LIGNITE MINING GROUND BUILT FROM MIOCENE ROCKS

Summary. The participation of toxic deposits in the brown coal overlay, which is exploited in the Turek region, is very small. These are Miocene deposits, mainly sands and loam and silt which contain pyrite (FeS_2). They occur in the coal roof and in the coal free lenses and as a general rule they are deposited in the lower parts of the dumping ground. Their presence in the upper layer of the dumping ground indicates mining technological error. The weathering product of pyrite is sulphuric acid, iron compounds and sulphur. Forming sulphuric acid acidifies the ground and the reaction lowers pH in the range from 2.48-3.07. The very acid reaction is accompanied by high, toxic for plants, exchangeable acidity. The content of general sulphur in the upper 25 cm ground layer amounts from 800 to 1240 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ground. The ratio of general sulphur to sulphate comes to 52.41.

Key words: pyrite, weathering, reaction, sulphur, phytotoxicity

Adres do korespondencji – Corresponding address:

Mirosława Gilewska, Zakład Rekultywacji z siedzibą w Koninie, Katedra Gleboznawstwa i Rekultywacji, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Przemysłowa 120, 62-510 Konin, Poland, e-mail: katrekult@wp.pl

Zaakceptowano do druku – Accepted for print:

28.09.2011

Do cytowania – For citation:

*Gilewska M., Otremba K., 2011. Geochemiczne właściwości gruntu pogórniczego zbudowanego z utworów mioceńskich. *Nauka Przyr. Technol.* 5, 6, #106.*