

WIELKOŚĆ WYMYWANIA RTĘCI Z PRÓBEK GRUNTÓW I ODPADÓW RÓŻNEGO POCHODZENIA

THE AMOUNT OF LEACHING MERCURY FROM SOILS AND WASTE SAMPLES OF VARIOUS ORIGINS

BEATA KŁOJZY-KARCZMARCZYK¹, JANUSZ MAZUREK¹

Abstrakt. Zawartość rtęci w różnego rodzaju odpadach i gruntach jest wyraźnie zróżnicowana, zależna od charakteru materiału. W warunkach laboratoryjnych wymywalność związków rtęci z materiału stałego (grunty, osady, odpady) kształtuje się na poziomie od kilku do kilkunastu procent zawartości całkowitej. Zanieczyszczone grunty, osady denne czy odpady wprowadzane do środowiska mogą zatem stanowić, w sprzyjających warunkach, potencjalne ognisko zanieczyszczenia zarówno dla wód powierzchniowych, jak i podziemnych. Badań dotyczących określenia poziomu uwalniania rtęci jest nadal niewiele. Należy więc dążyć do zwiększenia liczby badań i obejmować nimi kolejne obszary środowiska. W prezentowanej pracy do analizy zawartości całkowitej rtęci oraz wielkości jej wymywania z materiału przeznaczono 84 próbki środowiskowe o różnym pochodzeniu: odpady wydobywcze górnictwa węgla kamiennego (skała płonna, muły węglowe, odpady z nieczynnej hałdy), grunty piaszczyste (z otoczenia południowej obwodnicy Krakowa), osady denne (pobrane bezpośrednio przy linii brzegowej rzek Rudawa, Prądnik, Chechło). Zestawiono wyniki badań wielkości wymywania rtęci z próbek, zrealizowanych w latach wcześniejszych oraz dodatkowo rozszerzonych o nowe, kolejne doświadczenia. Celem było wykazanie związku pomiędzy poziomem wymycia rtęci a specyfiką środowiska, z którego pobrano materiał. Nie prowadzono analizy petrograficznej czy mineralogicznej analizowanych próbek. Przeprowadzono analizę wyników badań zawartości całkowitej oraz wielkości wymywania rtęci z próbek pobieranych na przestrzeni kilkunastu lat. Wymywanie prowadzono metodą statyczną z użyciem testu wymywalności 1:10 (faza stała/ciecz = 1 kg/10 dm³, L/S = 10 dm³/kg), zgodnie z Polską Normą PN-EN 12457-2. Do wykonania oznaczeń rtęci wykorzystano spektrometr absorpcji atomowej AMA 254 Altec. Na podstawie zawartości całkowitej i wielkości wymywania określono udział formy wymywalnej w całkowitej zawartości pierwiastka, czyli poziom uwalniania rtęci z materiału (poziom wymycia). Charakterystyka wymywania jest odmienna dla różnych grup badanego materiału, co świadczy o odmienności procesów kształtujących uzyskane wartości.

Słowa kluczowe: rtęć, zawartość całkowita, wymywanie, grunty, osady denne, odpady wydobywcze (górnictwo).

Abstract. The content of mercury in different types of waste and soils is clearly differentiated, depending on the nature of the material. The leaching of mercury from solid material (soils, bottom sediments, mining waste) ranges from a few to a dozen or so percent of the total content in laboratory conditions. Therefore, contaminated soils, bottom sediments or waste, introduced into the environment, may constitute, under favourable conditions, a potential source of pollution for both surface water and groundwater. The number of tests for determining the level of mercury release is still insufficient. It is necessary to increase the number of tests to perform them in other areas of the environment. In our study, 84 environmental samples of various origins were analysed for the total mercury content and the amount of leaching from the following materials: coal mining (extractive) waste (gangue, coal sludge, waste from a heap), sandy soils (from the southern Kraków bypass) and bottom sediments (taken directly at the shoreline of the Rudawa, Prądnik and Chechło rivers). The results of mercury leaching tests from samples, made in previous years and additionally extended with new, subsequent experiments, are summarized. The aim was to show the relationship between mercury leaching and the specificity of the environment from which the material was collected. No petrographic and mineralogical analyses of the samples have been carried out. Analysis of the results of total mercury and mercury leaching from samples collected over several years was performed. The leaching was carried out using the batch test 1:10 (solid/liquid = 1 kg/10 dm³, L/S = 10 dm³/kg), in accordance with the Polish Standard (PN-EN 12457-2). The AMA 254 Altec atomic absorption

¹ Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk, ul. Wybickiego 7A, 31-261 Kraków; e-mail: beatakk@min-pan.krakow.pl, jan@min-pan.krakow.pl.

spectrometer was used to determine the mercury content. Based on the total content and amount of leaching, the proportion of the leaching form in the total element content was determined, *i.e.* the level of mercury release from the material (level of leaching). The leaching characteristics are different for different groups of the material tested, which indicates different processes that affected the obtained values.

Key words: mercury, total content, leaching, soils, bottom sediments, mining waste.

WSTĘP

Obecność rozpuszczalnych form metali ciężkich w gruntach czy odpadach wpływa na przebieg procesu migracji zanieczyszczeń w środowisku, a także na sposób zagospodarowania lub unieszkodliwiania różnych rodzajów odpadów. W warunkach rzeczywistych istnieje wiele czynników, które mają wpływ na wielkość procesu wymywania metali ciężkich – głównie: rozdrobnienie i kształt ziaren materiału, temperatura otoczenia, stosunek cieczy do fazy stałej (*L/S – liquid/solid*), potencjał redoks, warunki pH środowiska oraz czas kontaktu badanego materiału z wodą opadową (m.in. Vitková i in., 2009; Król, 2011). W warunkach laboratoryjnych poziom uwalniania metali ciężkich (poziom wymycia) zależy głównie od rozdrobnienia materiału, stosunku cieczy wymywającej do ciała stałego, czasu kontaktu materiału z wodą przemywającą, a tym samym od zastosowanej metody (m.in. Rosik-Dulewska, Karwaczyńska, 2008; Mizerna, Król, 2015).

Na przeważającym obszarze Polski zawartość rtęci w glebach poziomu powierzchniowego z obszarów niezanieczyszczonych nie przekracza 0,05 mg/kg, ale obserwowany jest jej zdecydowany wzrost w obszarach zurbanizowanych (Pasieczna 2003, 2012). Zawartość rtęci w różnego rodzaju odpadach jest wyraźnie zróżnicowana, zależna od charakteru odpadów i była przedmiotem badań wielu autorów. W warunkach laboratoryjnych wymywalność związków rtęci z materiału stałego (grunty, osady, odpady) kształtuje się na poziomie od kilku do kilkunastu procent zawartości całkowitej. Wcześniejsze badania autorów (Kłojzy-Karczmarczyk, Mazurek, 2005, 2015, 2017) pokazują, że rtęć z przypowierzchniowych próbek gruntów czy osadów uwalniana jest do roztworu, w ilościach od ok. 1 do 20% jej zawartości całkowitej w próbce. Dane literaturowe dotyczące mobilności rtęci są zdecydowanie zróżnicowane, wynika z nich jednak, że rtęć zgromadzona w środowisku może w sprzyjających warunkach przechodzić do roztworu (m.in. Macioszczyk, Dobrzyński, 2002; Boszke i in., 2003). Zanieczyszczone grunty, osady denne czy odpady wprowadzane do środowiska mogą zatem stanowić, w sprzyjających warunkach, potencjalne ognisko zanieczyszczenia zarówno dla wód powierzchniowych, jak i podziemnych. Można jednak sądzić, że migracja rtęci zostanie zatrzymana ze względu na wysoki współczynnik opóźnienia *R* dla rtęci, który w utworach piaszczystych przekracza wartość 1000 (sorpcja nieograniczona) (Kłojzy-Karczmarczyk, 2016). Liczba wyników dotyczących wymywalności rtęci z próbek środowiskowych, a tym samym liczba badań dotyczących określenia poziomu uwalniania rtęci jest stale niewystarczająca. Uwzględniając zatem możliwą zmienność takiego parametru, należy dążyć do zwiększenia liczebności badań i obejmować nimi kolejne obszary środowiska.

CHARAKTERYSTYKA PRÓBEK I METODA ANALIZY

Do analizy zawartości całkowitej rtęci oraz wielkości jej wymywania z materiału przeznaczono 84 próbki środowiskowe o różnym pochodzeniu: odpady wydobywcze, grunty piaszczyste, osady denne. Zestawiono wyniki badań wielkości wymywania rtęci z próbek, zrealizowanych w latach wcześniejszych oraz dodatkowo rozszerzonych o nowe, kolejne doświadczenia. Celem było wykazanie związku pomiędzy poziomem wymycia rtęci a specyfiką środowiska, z którego pobrano materiał. Nie prowadzono analizy petrograficznej czy mineralogicznej analizowanych próbek.

Grunty przeznaczone do badań to materiał pobrany w bezpośrednim otoczeniu południowej obwodnicy Krakowa. Z gruntów oraz osadów dennych, pobranych do analizy wielkości wymywania rtęci i jego udziału w całkowitej zawartości tego pierwiastka, wytypowano po 10 próbek (5 próbek o najwyższych i 5 próbek o najniższych zawartościach rtęci całkowitej) z wszystkich pobranych w danej grupie. Do badań wymywalności (w mg/dm³ roztworu), a tym samym wymywania (w mg/kg materiału) przeznaczono:

1. Grunty z otoczenia południowej obwodnicy Krakowa – głębokość poboru: 0,2–0,4 i 0,8–1,0 m; rok opróbowania: 2019 – analizowano 10 próbek (tab. 1, fig. 1–3: grunty 1–10).
2. Grunty z otoczenia południowej obwodnicy Krakowa – głębokość poboru: 0,2–0,4 i 0,8–1,0 m; lata opróbowania: 2015 i 2016 – analizowano 20 próbek (fig. 1–3: grunty 11–30) (wg Kłojzy-Karczmarczyk, Mazurka, 2017).
3. Grunty z otoczenia południowej obwodnicy Krakowa – rok opróbowania: 2016; przygotowano 6 próbek, dla których wydzielono po 2 frakcje ziarnowe: <0,062 mm oraz 0,2–1,0 mm; analizowano 12 próbek (tab. 2, fig. 1–3: próbki 1–6).
4. Osady denne rzek Chechło, Rudawa i Prądnik (bezpośrednio przy linii brzegowej) – lata opróbowania: 2007 i 2014; analizowano 20 próbek (fig. 1–3: osad denny 1–20) (wg Kłojzy-Karczmarczyk, Mazurka, 2007, 2015).
5. Odpady wydobywcze górnictwa węgla kamiennego, bezpośrednio z produkcji – analizowano łącznie 12 próbek (tab. 3, fig. 1–3: kruszywa 1–5 i muły węglowe 1–2):
 - kruszywa (skała płonna): przygotowano 5 próbek, dla których wydzielono po 2 frakcje ziarnowe: <6 mm oraz 80–120 mm (analizowano łącznie 10 próbek).
 - muły węglowe (analizowano 2 próbki).
6. Odpady powęglowe pobrane z nieczynnej hałdy górniczej KWK Siersza – odpady zwietrzałe, rok opróbowania:

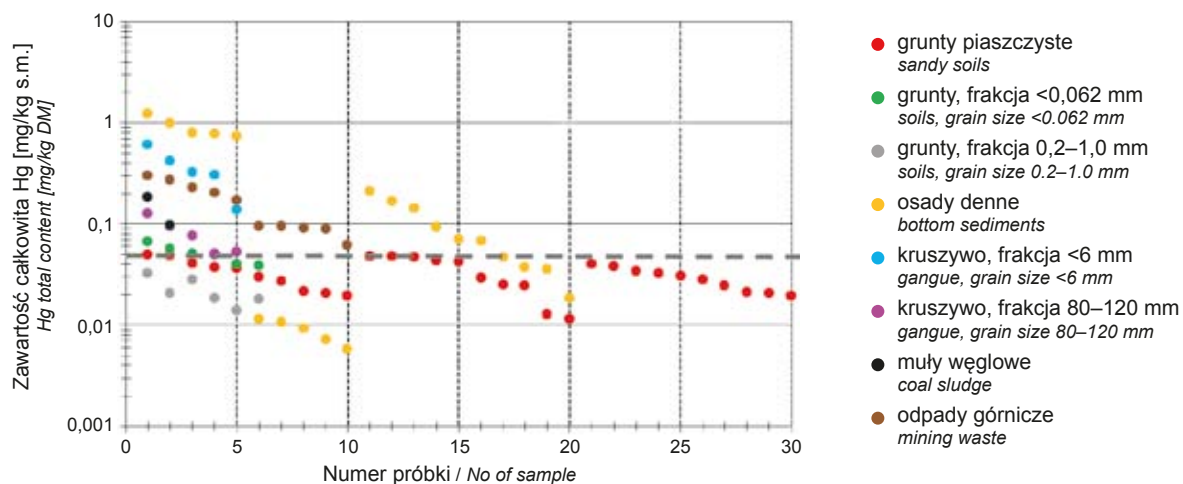


Fig. 1. Zawartość całkowita rtęci w próbkach różnego pochodzenia

Mercury total content for samples of various origins

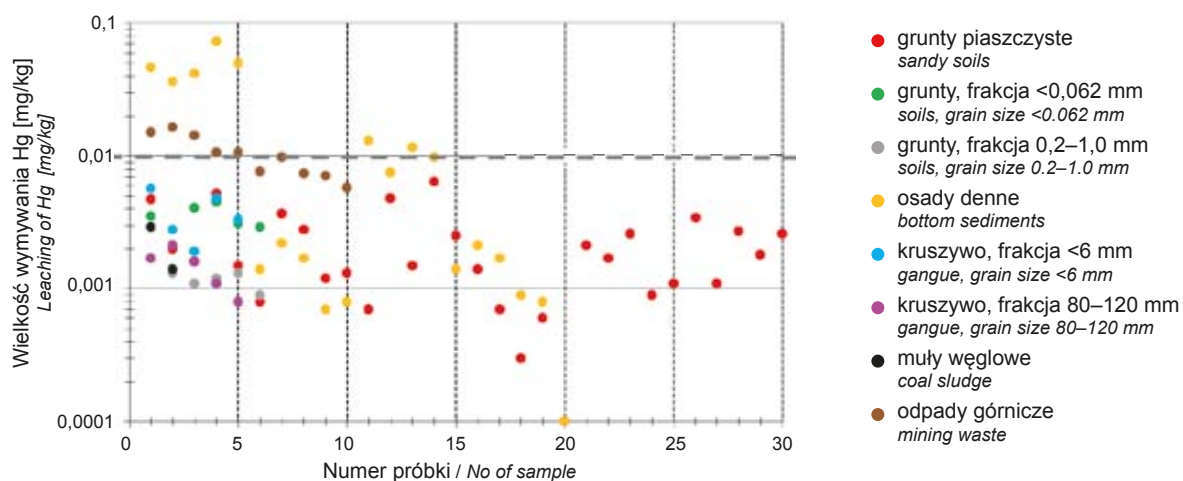


Fig. 2. Wielkość wymywania rtęci w próbkach różnego pochodzenia

Leaching of mercury for samples of various origins

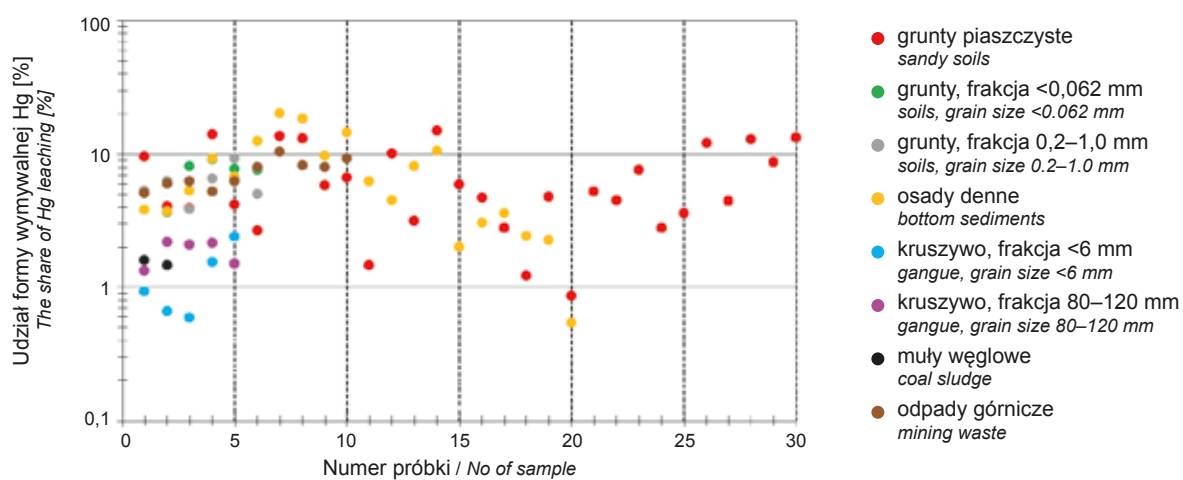


Fig. 3. Udział formy wymywalnej Hg w całkowitej zawartości w próbkach różnego pochodzenia

The participation of leachable form in total mercury content for sample of various origins

Tabela 1

Zawartość rtęci całkowitej i wymywanej w próbkach gruntu

The contents of total and leachable mercury in the soils samples

Grunty z otoczenia południowej obwodnicy Krakowa (grunty piaszczyste), opróbowanie: 2019 r.		
Numer próbki	Zawartość całkowita Hg [mg/kg]	Wymywanie Hg (test 1:10) [mg/kg]
Grunt 1	0,0496	0,0047
Grunt 2	0,0492	0,0020
Grunt 3	0,0406	0,0016
Grunt 4	0,0370	0,0052
Grunt 5	0,0361	0,0015
Grunt 6	0,0300	0,0008
Grunt 7	0,0273	0,0037
Grunt 8	0,0213	0,0028
Grunt 9	0,0205	0,0012
Grunt 10	0,0195	0,0013

Hg [mg/kg] – stan powietrzno-suchy (wilgotność ok. 1–3%)

Hg [mg/kg] – analytical state (moisture 1–3%)

2014; analizowano 10 próbek (fig. 1–3: odpady górnicze 1–10) (wg Kłojzy-Karczmarczyk, Mazurka, 2014).

Wyniki oznaczenia zawartości całkowitej oraz oznaczenia zawartości formy wymywalnej rtęci publikowane we wcześniejszych pracach autorów, jak też dla nowych badań wykonanych w ramach pracy, uzyskano taką samą metodą. Oznaczenia zawartości całkowitej rtęci w próbkach wykonano dla stanu powietrzno-suchego, a wyniki przeliczono na stan suchy i podano w mg/kg suchej masy (s.m.). Wilgotność próbek poddanych analizie kształtuje się na poziomie

od 1 do 3%. Przy tak niskiej wartości wilgotności można uznać, że zawartość rtęci oznaczona w stanie analitycznym odpowiada zawartości rtęci w stanie suchym.

Badania wielkości wymywania rtęci z poszczególnych próbek określono metodą statyczną z zastosowaniem testu wymywalności 1:10 (faza stała/ciecz = 1 kg/10 dm³, L/S = 10 dm³/kg). Prowadzono ekstrakcję jednostopniową. W celu przygotowania wyciągów wodnych do badań wymywalności rtęci, wszystkie próbki poddano rozdrobnieniu, uśrednieniu, a następnie wymywaniu. Badania wymywalności rtęci prowa-

Tabela 2

Zawartość rtęci całkowitej i wymywanej w gruntach z podziałem na frakcje ziarnowe

The contents of total and leachable mercury in the soils, with a subdivision into grain fractions

Grunty z otoczenia południowej obwodnicy Krakowa (grunty piaszczyste), opróbowanie: 2016 r.				
Numer próbki	Frakcja ziarnowa gruntu <0,062 mm		Frakcja ziarnowa gruntu 0,2–1,0 mm	
	zawartość całkowita Hg [mg/kg s.m.]	wymywanie Hg (1:10) [mg/kg]	zawartość całkowita Hg [mg/kg]	wymywanie Hg (1:10) [mg/kg]
Próbka 1	0,0674	0,0035	0,0321	0,0017
Próbka 2	0,0575	0,0021	0,0206	0,0013
Próbka 3	0,0508	0,0041	0,0284	0,0011
Próbka 4	0,0495	0,0045	0,0183	0,0012
Próbka 5	0,0402	0,0031	0,0141	0,0013
Próbka 6	0,0383	0,0029	0,0181	0,0009

Hg [mg/kg] – stan powietrzno-suchy (wilgotność ok. 1–3%)

Hg [mg/kg] – analytical state (moisture 1–3%)

dzono zgodnie z Polską Normą z 2006 r. (PN-EN 12457-2). Wyniki oznaczeń analitycznych eluatu podane w mg/dm^3 przeliczono na uwalnianą ilość składnika zanieczyszczającego w odniesieniu do suchej masy próbki i podano w mg/kg suchej masy próbki, zgodnie ze wzorem:

$$A = C \cdot (L/M_D)$$

gdzie:

A – uwalniana ilość składnika zanieczyszczającego w mg/kg suchej masy, przy stosunku masy próbki do objętości wody 1:10 ($1 \text{ kg}/10 \text{ dm}^3$), tj. wielkość wymywania;

C – oznaczone stężenie konkretnego składnika w eluacie [mg/dm^3];

L – objętość użytej do wymywania wody [dm^3];

M_D – sucha masa próbki analitycznej [kg].

Do oznaczenia rtęci wykorzystano spektrometr absorpcji atomowej AMA 254 firmy Altec. Zastosowana metoda analityczna daje wynik oznaczania rtęci jako sumę wszystkich form Hg obecnych w próbce. Wysokotemperaturowa mineralizacja oraz zastosowanie odpowiedniego katalizatora pozwala osiągnąć dobre rezultaty dla większości specjacji rtęci, współwystępujących w próbkach środowiskowych mineralnych i ciekłych. Uzyskane wyniki zestawiono w pracach wcześniejszych oraz w tabelach 1–3 i na figurach 1–3.

WYNIKI PRZEPROWADZONEJ ANALIZY

Dla wszystkich wytypowanych próbek określono zawartość całkowitą rtęci, wielkość jej wymywania z próbek stałych na podstawie testu wymywalności i zawartości rtęci w roztworze oraz udział formy wymywalnej w całkowitej za-

wartości pierwiastka, czyli poziom uwalniania rtęci z materiału (poziom wymycia). Uzyskane wyniki dotyczące zawartości całkowitej rtęci zestawiono w poszczególnych grupach próbek od wartości najwyższych do najniższych (fig. 1). Charakterystyka wymywania (fig. 2, 3) jest odmienna dla różnych grup badanego materiału, co świadczy o odmienności procesów kształtujących uzyskane wartości.

Analizowane grunty z otoczenia południowej obwodnicy Krakowa, zgodnie z badaniami składu granulometrycznego, można zaklasyfikować głównie do piasków średnio- i drobnoziarnistych, rzadziej gruboziarnistych (Klojzy-Karczmarczyk, Mazurek, 2017). Całkowita zawartość rtęci w gruntach nie przekracza wartości $0,05 \text{ mg}/\text{kg}$, tak jak dla większości gruntów na obszarach niezabudowanych na terenie całej Polski. Nie obserwuje się zatem tu zanieczyszczenia rtęcią. Maksymalne zawartości rtęci w gruntach ze wszystkich 3 lat opróbowania sięgają od $0,0400$ do $0,0496 \text{ mg}/\text{kg}$, natomiast najniższe – od $0,0116$ do $0,0195 \text{ mg}/\text{kg}$ (fig. 1, tab. 1). W procesie wymywania obserwuje się zjawisko uwalniania rtęci do roztworu, a wyniki są zróżnicowane dla poszczególnych próbek. Nie obserwuje się żadnych zależności w odniesieniu do głębokości poboru próbek. Wielkość wymywania w próbkach pobranych w 2019 r. wynosi od $0,0008$ do $0,0047 \text{ mg}/\text{kg}$, natomiast w 2015 r. – od $0,0001$ do $0,0064 \text{ mg}/\text{kg}$ a w 2016 r. – od $0,0011$ do $0,0034 \text{ mg}/\text{kg}$.

Wymywanie rtęci przeprowadzone w tych samych próbkach dla wydzielonych frakcji ziaren wykazało podobne wartości w analizowanych grupach uziarnienia (tab. 2). W wydzielonej frakcji ziarnowej poniżej $0,062 \text{ mm}$ wielkość wymywania kształtuje się na poziomie od $0,0021$ do $0,0045 \text{ mg}/\text{kg}$. W ziarnach grubszych wymywanie wynosi

Tabela 3

Zawartość rtęci całkowitej i wymywalnej w odpadach wydobywczych górnictwa węgla kamiennego

The contents of total and leachable mercury in the extractive wastes from hard coal mining

Odpady wydobywcze górnictwa węgla kamiennego (bezpośrednio z produkcji)				
Numer próbki	Fracja ziarnowa <6 mm		Fracja ziarnowa 80–120 mm	
	zawartość całkowita Hg [mg/kg]	wymywanie Hg (1:10) [mg/kg]	zawartość całkowita Hg [mg/kg]	wymywanie Hg (1:10) [mg/kg]
Kruszywo 1	0,6107	0,0057	0,1274	0,0017
Kruszywo 2	0,4232	0,0028	0,0954	0,0021
Kruszywo 3	0,3228	0,0019	0,0765	0,0016
Kruszywo 4	0,3072	0,0048	0,0508	0,0011
Kruszywo 5	0,1377	0,0033	0,0530	0,0008
Numer próbki	W całym zakresie ziaren			
	zawartość całkowita Hg [mg/kg]		wymywanie Hg (test 1:10) [mg/kg]	
Muły Węglowe 1	0,1828		0,0029	
Muły Węglowe 2	0,0967		0,0014	

Hg [mg/kg] – stan powietrzno-suchy (wilgotność ok. 1–3%)

Hg [mg/kg] – analytical state (moisture 1–3%)

od 0,0009 do 0,0017 mg/kg. Należy podkreślić, że zawartość rtęci całkowitej jest 2–3-krotnie wyższa we frakcji najdrobniejszej w porównaniu do frakcji 0,2–1,0 mm. Wyższa jest też wymywalność rtęci, ale nie obserwuje się ścisłej korelacji pomiędzy zawartością całkowitą a formą wymywalną, natomiast udział tej formy w obydwu frakcjach jest na porównywalnym poziomie.

Osady denne rzek Rudawa i Prądnik oraz wcześniej badane osady z rzeki Chechło należą do gruntów drobnoziarnistych (Kłojzy-Karczmarczyk, Mazurek 2007, 2015). Zanieczyszczenie rtęcią analizowanych osadów dennych charakteryzuje się znacznym zróżnicowaniem i zmiennością (fig. 1), co niewątpliwie jest związane z silnym uprzemysłowieniem obszaru. Najwyższe pomierzone zawartości rtęci całkowitej przekraczają wartość 1,2 mg/kg (osady Chechła). Osady denne Prądnika i Rudawy mają zdecydowanie niższe wartości, ale i tak zawartości rtęci sięgają 0,1–0,2 mg/kg. Najniższe zawartości rtęci całkowitej kształtują się na poziomie 0,0058–0,0185 mg/kg. Wymywanie rtęci z osadów dennych charakteryzuje się największą zmiennością ze wszystkich analizowanych grup próbek – od 0,0001 do 0,0729 mg/kg. Jednocześnie uzyskane wyniki badań oraz przeprowadzona analiza statystyczna jednoznacznie wskazują na korelację całkowitej zawartości rtęci oraz zawartości jej formy wymywanej (współczynnik determinacji liniowej $R^2 = 0,8091$).

Odpady wydobywcze analizowano z podziałem na odpady (świeże) z bezpośredniej produkcji (tab. 3, fig. 1) oraz odpady górnicze zwietrzałe (fig. 1). Obserwuje się zdecydowane różnice w wielkości udziału frakcji wymywalnej, czyli poziomu wymycia. Odpady świeże typu kruszywa charakteryzują się relatywnie wysoką zawartością rtęci całkowitej we frakcji najdrobniejszej 0–6 mm – od 0,1377 do 0,6107 mg/kg i zdecydowanie niższą we frakcji 80–120 mm – od 0,0508 do 0,1274 mg/kg. Wielkość wymywania jest porównywalna w obydwu frakcjach i kształtuje się na poziomie 0,0008–0,0057 mg/kg. Tym samym udział formy wymywalnej we frakcji najdrobniejszej jest nieco niższy niż we frakcji 80–120 mm. Poziom wymycia we frakcji ziarnowej <6 mm wynosi od 0,6 do 2,4%, natomiast we frakcji ziarnowej 80–120 mm – od 1,3 do 2,2%. Muły węglowe charakteryzują się niską (ale wyższą niż w gruntach piaszczystych z okolic Krakowa) zawartością rtęci całkowitej na poziomie 0,0937–0,1828 mg/kg. Obserwuje się niskie wartości wymywania na poziomie 0,0014–0,0029 mg/kg. Udział formy wymywalnej jest także niski i porównywalny z wartościami uzyskanymi dla kruszyw z bezpośredniej produkcji.

Odpady górnicze zwietrzałe charakteryzują się odmiennymi w stosunku do odpadów świeżych parametrami dotyczącymi zawartości form rtęci (fig. 1). Wykazują one zróżnicowane uziarnienie – od frakcji drobnych aż do grubych typu żwiru. Zawartość całkowita rtęci kształtuje się w granicach od 0,0622 do 0,2987 mg/kg. Obserwuje się wyższe wartości wymywania z odpadów zwietrzałych niż z odpadów wydobywczych świeżych. Wielkość wymywania kształtuje się na poziomie 0,0058–0,0165 mg/kg. Tym samym udział frakcji wymywalnej w odpadach zwietrzałych jest zdecydowanie wyższy i wynosi od 5,1 do 10,4%. Przeprowadzona analiza

statystyczna jednoznacznie wskazuje na korelację całkowitej zawartości rtęci oraz zawartości jej formy wymywanej (współczynnik determinacji liniowej $R^2 = 0,9107$).

PODSUMOWANIE

W pracy zestawiono wyniki badań zawartości całkowitej rtęci oraz wielkości wymywania rtęci (test 1:10) z próbek odpadów wydobywczych górnictwa węgla kamiennego oraz gruntów piaszczystych i osadów dennych. Z przeprowadzonej analizy wynika, że rtęć zgromadzona w środowisku może w sprzyjających warunkach przechodzić do roztworu. Zanieczyszczone grunty, osady denne czy odpady wprowadzane do środowiska mogą zatem stanowić potencjalne ognisko zanieczyszczenia środowiska gruntowo-wodnego.

Na podstawie zawartości całkowitej i wielkości wymywania określono udział formy wymywalnej w całkowitej zawartości tego pierwiastka, czyli poziom uwalniania rtęci z materiału (poziom wymycia). Udział formy wymywalnej w poszczególnych grupach próbek zestawiono w tabeli 4. W gruntach z okolic południowej obwodnicy Krakowa poziom wymycia kształtuje się w granicach od 2,7 do 14,0%, przy średniej wartości 6,8%. W poszczególnych frakcjach gruntów piaszczystych nie obserwuje się istotnych różnic w udziale formy wymywalnej rtęci. Średni udział we frakcji drobnej <0,062 mm kształtuje się na poziomie 6,9%, natomiast we frakcji 0,2–1,0 mm na poziomie 6,0%. Najwyższą zmienność udziału formy wymywalnej i najwyższe wartości obserwuje się w próbkach osadów dennych (od 0,5 do 20,3%, przy średniej wartości 7,4%). Dużą zmiennością udziału formy wymywalnej rtęci charakteryzują się też odpady wydobywcze. W tym przypadku różnice wynikają najprawdopodobniej z czasu sezonowania próbek. Odpady z bezpośredniej produkcji (świeże) typu kruszywa oraz muły węglowe wykazują udział formy wymywalnej rtęci na zdecydowanie niskim poziomie – od 0,6 do 2,4%, przy średniej wartości 1,5%. W odpadach zwietrzałych udział formy wymywalnej zdecydowanie wzrasta do 7,3%. Na podstawie przeprowadzonych analiz i badań można ogólnie stwierdzić, że poziom wymycia kształtuje się dla analizowanych próbek środowiskowych w szerokim przedziale od 0,5 do 20,3%, przy czym średnia wartość dla rtęci kształtuje się na poziomie 6%.

Charakterystyka wymywania jest zróżnicowana dla różnych grup badanego materiału, co świadczy o odmienności procesów kształtujących uzyskane wartości. Na podstawie przeprowadzonej analizy można wnioskować o czynnikach, które mają wpływ na zawartość rtęci w różnych formach. Podstawowe znaczenie mają czynniki takie jak rodzaj i pochodzenie próbek oraz ich skład granulometryczny. Najwyższe zawartości rtęci całkowitej stwierdzono w osadach dennych, co niewątpliwie jest związane z możliwością wprowadzania różnych zanieczyszczeń. Jest to jednocześnie materiał o najdrobniejszej frakcji ziarnowej. Wysokie zawartości stwierdzono też w odpadach wydobywczych, zarówno świeżych, jak i sezonowanych. Obserwuje się ponadto wyż-

Tabela 4

Udział formy wymywalnej Hg w całkowitej zawartości z podziałem na poszczególne grupy analizowanego materiału

The participation of leachable form in total mercury content for various types of the analysed samples

Rodzaj materiału	Liczba próbek	Udział formy wymywanej Hg (poziom wymycia) [%]		
		wartość min.	wartość maks.	wartość średnia
Grunty z otoczenia południowej obwodnicy Krakowa (utwory piaszczyste); opróbowanie lata: 2015, 2016, 2019	30	2,67	14,05	6,76
Grunty z otoczenia południowej obwodnicy Krakowa frakcje ziarnowe <0,062 mm oraz 0,2–1,0 mm; opróbowanie: 2016 r.	12	3,65	9,24	6,46
Osady dennie, przy brzegu cieków (Chechło, Rudawa i Prądnik); opróbowanie lata: 2007, 2014	20	0,54	20,28	7,37
Odpady wydobywcze górnictwa węgla kamiennego (bezpośrednio z produkcji): kruszywa frakcji 0–6 mm oraz 80–120 mm	10	0,59	2,40	1,54
Odpady wydobywcze – muły węglowe	2	1,45	1,59	1,52
Odpady górnicze z nieczynnej hałdy KWK Siersza (zwietrzałe); opróbowanie: 2014 r.	10	5,09	10,39	7,26
Ogółem	84	0,54	20,28	6,15

Zestawiono na podstawie tabel 1–3 oraz figur 1–3
Summarized based on Tables 1–3 and Figures 1–3

sze zawartości we frakcjach ziarnowych najdrobniejszych tego materiału. Taka sama zależność została wykazana dla gruntów z południowej obwodnicy Krakowa, ale zawartość rtęci całkowitej ogółem w próbkach jest niższa niż dla odpadów wydobywczych.

Wymywanie rtęci z analizowanego materiału kształtuje się ogólnie na niskim poziomie. Jedynie wielkość wymywania z odpadów wydobywczych zwietrzałych oraz osadów dennych przekracza wartości graniczne stawiane odpadom dopuszczonym do składowania na składowiskach odpadów obojętnych (fig. 2), zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska z 2015 r. (RMS, 2015). W odpadach świeżych nie zauważa się zwiększonej wymywalności rtęci z odpadów, im pomimo wysokiej jej zawartości całkowitej. Dla osadów dennych oraz odpadów górniczych ze zwałowiska można jednoznacznie stwierdzić, że im wyższa zawartość całkowita rtęci w próbkach, tym wyższa zawartość formy wymywalnej tego pierwiastka. Obydwie grupy próbek reprezentują materiał pobrany ze środowiska silnie przeobrażonego na skutek naturalnych lub antropogenicznych czynników. W pozostałych grupach próbek nie obserwuje się takiej zależności. Taki schemat wymywania jest podyktowany obecnością odmiennych związków rtęci w tak różnych uwarunkowaniach środowiskowych.

Praca została wykonana w ramach prac statutowych Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk.

LITERATURA

- BOSZKE L., KOWALSKA A., GŁOSIŃSKA G., SZAREK R., SIEPAK J., 2003 – Environmental factors affecting speciation of mercury in the bottom sediments: an overview. *Pol. J. Environ.*, **12**, 1: 5–13.
- KLOJZY-KARCZMARCZYK B., 2016 – Szacowanie opóźnienia migracji rtęci w gruntach piaszczystych z okolic Krakowa na podstawie testów statycznych. *Rocz. Ochr. Środ. (Annual Ser The Environment Protection)*, **18**: 743–758.
- KLOJZY-KARCZMARCZYK B., MAZUREK J., 2005 – Rtęć w strefie aeracji otoczenia drogi krajowej 79 na odcinku Chrzanów–Kraków. *W: XII Sympozjum „Współczesne problemy hydrogeologii”*, Toruń, 6–9 września 2005: 337–344.
- KLOJZY-KARCZMARCZYK B., MAZUREK J., 2015 – Zawartość rtęci w osadach dennych rzek Rudawa i Prądnik. *Prz. Geol.*, **63**, 10/1: 820–824.
- KLOJZY-KARCZMARCZYK B., MAZUREK J., 2017 – Zanieczyszczenie metalami ciężkimi przypowierzchniowych warstw gruntu w otoczeniu południowej obwodnicy Krakowa. *Prz. Geol.*, **65**, 11/2: 1296–1300.
- KRÓL A., 2011 – Problems of assessment of heavy metals leaching from construction materials to the environment. *ACEE*, **3**: 71–76.
- MIZERNA K., KRÓL A., 2015 – Wpływ wybranych czynników na wymywalność metali ciężkich z odpadu hutniczego. *Inż. Ekolog.*, **43**: 1–6.
- MACIOSZCZYK A., DOBRZYŃSKI D., 2002 – Hydrogeochemia aktywnej wymiany wód podziemnych. Wydaw. Nauk. PWN, Warszawa.
- PASIECZNA A., 2003 – Atlas zanieczyszczeń gleb miejskich w Polsce. Państw. Inst. Geol., Warszawa.

- PASIECZNA A., 2012 – Rtęć w glebach obszarów zurbanizowanych Polski. *Prz. Geol.*, **60**, 1: 46–58.
- RMS, 2015 – Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach (DzU z 2015 r., poz. 1277).
- ROSİK-DULEWSKA C., KARWACZYŃSKA U., 2008 – Metody ługowania zanieczyszczeń z odpadów mineralnych w aspekcie ich zastosowania w budownictwie hydrotechnicznym. *Rocz. Ochr. Środ. (Annual Set The Environment Protection)*, **10**: 205–219.
- VITKOVÁ M., ETTLER V., ŠEBEK O., MIHALJEVIČ M., GRYGAR T., ROHOVEC J., 2009 – The pH-dependent leaching of inorganic contaminants from secondary lead smelter fly ash. *J. Hazardous Materials*, **167**: 427–433.

SUMMARY

The paper presents the results of total mercury content and mercury leaching tests (test 1:10) from extractive (mining) waste of hard coal mining, sandy soils and bottom sediments. Based on the total content and mercury leaching, the proportion of the leaching form in the total content of this element was determined, *i.e.* the level of mercury release from the material (level of leaching). The level of leaching from soils of the surroundings of the southern Kraków bypass ranges from 2.7 to 14.0% with an average value of 6.8%. In the individual fractions of sandy soils, no significant differences in the share of the mercury leaching form are observed. The average share in the fine fraction <0.062 mm is 6.9%, while in the fraction 0.2–1.0 mm it is 6.0%. The highest variability of the share of the leachable form and the highest values are observed in samples of bottom sediments (from 0.5 to 20.3%) with an average value of 7.4%. The mining waste is also characterized by a large variability of the share of leachable mercury. In this case, the differences most probably result from the time of sample seasoning. The extractive waste from direct production (fresh), of aggregate type, and coal sludge show the share of the form of leachable mercury at a definitely low level of 0.6 to 2.4% with an average value of 1.5%. In the weathered mining waste, the share of mercury leaching increases to 7.3%. In general, based on our analyses and tests, it can be concluded that the leaching level for the analysed environmental samples is in a wide range from 0.5 to 20.3%, with the average value of 6% for mercury. The elution characteristics are different for different groups of the material tested, which indicates different processes that affected the

obtained values. Based on the analysis, it can be inferred about factors that affect the content of mercury in various forms. The most important factors include the type and origin of samples and their granulometric composition. The highest total mercury content was found in bottom sediments, which is due to a possible introduction of various contaminants. This material also shows the finest grain fraction. High contents were also found in mining waste, both fresh and seasoned (weathered). Moreover, a higher content is observed in the finest grain fractions of this material. The same dependence was demonstrated for soils from the southern bypass of Kraków, but the total mercury content in the samples is lower than for mining waste. The leaching of mercury from the analysed material is generally low. In accordance with the Regulation of the Minister of Environment of 2015 (Journal of Law from 2015, item 1277), only the amount of leaching from weathered mining waste and bottom sediments exceeds the limit values for waste allowed for disposal in landfills of inert waste. Increased leachability of mercury from fresh waste, despite its high total content, is not observed. For the bottom sediments and mining waste from the heap it can be said that the higher the total mercury content in the samples, the higher the content of the leaching form of this element. Both groups of samples represent material taken from an environment that is strongly transformed due to natural or anthropogenic factors. In the remaining groups of samples, no such relationship is observed. Such a leaching pattern is dictated by the presence of different mercury compounds in so different environmental conditions.