

Tadeusz GOŁDA
Piotr WOJTANOWICZ
Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie

ZMIANY ZAWARTOŚCI SIARKI ELEMENTARNEJ I WĘGLANÓW W ODPADACH POFLOTACYJNYCH ZASTOSOWANYCH DO REKULTYWACJI TERENÓW POEKSPLOATACYJNYCH W KOPALNI SIARKI „JEZIÓRKO”

Przedstawione w pracy badania zawartości węglanu wapnia i siarki elementarnej w szlamach poflotacyjnych, na których prowadzono uprawy rolne, dokumentują dynamikę procesu na różnych głębokościach. Wprowadzona roślinność i rozwój bakterii siarkowych wpływają na całkowite utlenienie siarki w warstwach przypowierzchniowych przez okres 8-15 lat. Powstający kwas siarkowy zostaje zneutralizowany „in situ”, wpływając na szybkie zmniejszenie zawartości CaCO_3 . W warstwach głębszych dynamika utleniania siarki uzależniona jest od sposobu użytkowania, warunków wilgotnościowych itp. Dotychczasowe badania wskazują, że procesy te zachodzą wyłącznie do głębokości 50-70 cm.

1. Wprowadzenie

Wykorzystanie różnego rodzaju odpadów (m.in. w działalności rekultywacyjnej) pozwala na ograniczenie wielkości składowisk, a jednocześnie ułatwia likwidację i zagospodarowanie niektórych nieużytków. Dobrym przykładem może być górnictwo surowców wapiennych, w którym zagospodarowanie odpadów złożowych i przeróbczych umożliwiło zlikwidowanie większości składowisk. Również w innych gałęziach przemysłu wytwarzane odpady mogą być wykorzystane gospodarczo, np. do wypełnienia wyrobisk pogórnich, budowy wałów rzecznych czy likwidacji zapadlisk [4].

W polskim górnictwie siarkowym, na początku lat dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku, wdrożono na części pól górniczych kopalni siarki „Jeziórko” nowy sposób rekultywacji silnie przekształconych terenów przy zastosowaniu tzw. metody reniwelacyjno-blokującej [3, 6]. Korzystny wapniowo-węglanowy skład odpadowych szlamów poflotacyjnych gwarantował skuteczną neutralizację produktów powstałych z utlenienia siarki, a zastosowana warstwa szlamów

o dobranej grubości podniosła rzędną terenu powyżej prognozowanego po osiadczeniach zwierciadła wód czwartorzędowych. Usunięcie tych negatywnych przekształceń wywołanych eksploatacją otworową siarki i utworzenie nowej powierzchni zbudowanej z utworów o potencjalnie produktywnych właściwościach pozwoliło na uprawę wielu gatunków (pszenicy i rzepaku ozimego, lucerny) oraz uzyskiwanie plonów na zadowalającym poziomie (jak np. ziarna pszenicy od 3,5 do 4,5 Mg/ha czy rzepaku od 2,5 do 3,4 Mg/ha). Uprawiana lucerna siewna jako roślina „pierwszego siewu” i główny gatunek w zmianowaniu pozostawiała materię organiczną o korzystnym stosunku C:N, inicjującą pierwsze procesy glebotwórcze w tym bezglebowym odpadzie.

Wyniki z 25-letnich badań na powierzchniach doświadczalnych stanowią dokumentację licznych przemian zachodzących w tym materiale (szybkie wypłukiwanie soli sodowych, zmniejszanie zawartości węglanów, szybkie utlenianie siarki elementarnej). Udokumentowano również dynamikę akumulacji azotu ogólnego. Ze względów metodycznych omówione badania ograniczone były wyłącznie do głębokości 70 cm i nie obejmowały zmian zachodzących w warstwach głębszych [2].

Przeprowadzone badania miały na celu określenie zmian, jakie zaszły w wybranych właściwościach odpadów poflotacyjnych w wyniku 15-letniego użytkowania rolnego. Szczególnie interesującym elementem poznawczym miały być zmiany zachodzące w warstwach głębszych (poniżej 1 m), w których nie prowadzono dotychczas systematycznych badań. Mniejsza aktywność mikrobiologiczna, gorsza wymiana gazowa, odmienne właściwości wilgotnościowe w stosunku do warstw przypowierzchniowych mogły wpłynąć na zróżnicowaną dynamikę przemian. Głównym celem badań przedstawionych w pracy było poznanie zmian zawartości siarki elementarnej i węglanów wapnia nie tylko w warstwach przypowierzchniowych, ale także na głębokościach większych, o utrudnionej wymianie gazowej i położonych poniżej systemów korzeniowych uprawianej roślinności.

2. Metodyka badań

Badania przeprowadzono na zrekultywowanej w 1992 r. ok. 100 ha powierzchni w kopalni siarki „Jeziórko” metodą reniwelacyjno-blokującą. W pięciu losowo wyznaczonych stanowiskach pobrano 25 prób. Z każdego stanowiska pobrano próbki z warstw o następujących głębokościach: 0-25, 25-50, 50-100, 100-150, 150-200 cm.

Po wysuszeniu próbek w temperaturze 105°C, przetarcu i przesianiu przez sito 1 mm wykonano analizę zawartości węglanów metodą Scheiblera i składu granulometrycznego metodą areometryczną, a po dodatkowym roztarciu próbki i przesianiu przez sito 0,2 mm oznaczono zawartość siarki elementarnej według normy PN-81/C-84084.

3. Wyniki badań

3.1. Wyjściowe właściwości szlamów poflotacyjnych

Zastosowany w procesie rekultywacji szlam stanowił odpad powstały przy uzyskiwaniu siarki elementarnej metodą flotacji. Otrzymana siarka (ok. 25% rudy) była sprzedawana lub poddawana dalszej przeróbce chemicznej, natomiast pozostałą część rudy jako odpad kierowano hydrotransportem na staw osadowy. Około 3 mln Mg szlamów analogicznym systemem w latach 1990-1991 przesłano na tereny poeksploatacyjne w kopalni „Jeziórko” (ok. 15 km), tworząc nową powierzchnię o grubości 1,5-4 m. W obrębie badanych stanowisk warstwa „namytych” szlamów miała grubość 2,2-2,5 m.

Transport i składowanie „na mokro” szlamów przyczyniło się do charakterystycznego rozfrakcjonowania materiału, co wpłynęło na zróżnicowanie składu granulometrycznego, a także innych właściwości. Zarówno w układzie poziomym, jak i pionowym szlamy cechowały się uziarnieniem od glin lekkich piaszczystych do glin ciężkich. Największe zróżnicowanie uziarnienia występowało w obrębie frakcji grubszych, najmniejsze zaś w zawartości ilu koloidalnego. Średnie zawartości poszczególnych frakcji wraz z odchyleniem standardowym zestawiono w tab. 1.

Tabela 1. Skład granulometryczny szlamów poflotacyjnych pobranych z powierzchni zrekultywowanej metodą reniwalacyjno-blokującą w kopalni „Jeziórko”, n = 25

Procentowa zawartość poszczególnych frakcji [mm]						
Średnica ziarn	1-0,1	0,1-0,05	0,05-0,02	0,02-0,006	0,006-0,002	<0,002
Średnia	33,0	11,3	18,9	21,0	9,2	6,6
Odchylenie standardowe	11,0	4,1	4,9	5,6	4,4	1,4

W etapie wyjściowym (1992 r.) zawartość siarki elementarnej określono wyłącznie w warstwie powierzchniowej (0-20 cm), w 10 losowo wyznaczonych miejscach. Zbyt duże uwilgotnienie warstw głębszych i półpłynna, a nawet płynna konsystencja szlamów wykluczała bezpieczne wykonanie odkrywek. W warstwie powierzchniowej minimalna zawartość siarki wynosiła 2,88%, a wartość maksymalna 4,56%. Obliczona zawartość średnia siarki wynosiła 3,81%, a odchylenie standardowe 0,53%. Pomimo większego zróżnicowania w stosunku do innych powierzchni badawczych, na których składowano odwodnione szlamy, wartości średnie były zbliżone. Obszerniejsza charakterystyka chemiczna i mineralogiczna szlamów poflotacyjnych zawarta jest w pracach [1, 2, 5].

3.2. Zawartość siarki elementarnej

Po piętnastu latach użytkowania rolnego zawartość siarki elementarnej w warstwie 0-25 cm zmalała we wszystkich stanowiskach do wartości średniej 0,015%, przy bardzo małych wahaniach pomiędzy poszczególnymi punktami (tab. 2.). Tak niski poziom świadczy o zakończeniu procesu utleniania siarki, a uzyskane wartości zbliżone są do granicy oznaczalności metody. Podobne całkowite utlenienie siarki elementarnej stwierdzono także na innych powierzchniach doświadczalnych, co potwierdziło dużą dynamikę tego procesu w warstwach przypowierzchniowych po zainicjowaniu życia mikrobiologicznego w wyniku dostarczenia (wyrównania) składników pokarmowych (nawożenie) [2].

Tabela 2. Procentowa zawartość siarki elementarnej w szlamach poflotacyjnych po 15-letnim użytkowaniu

Numer odkrywki	Głębokość pobrania próbki [cm]				
	0-25	25-50	50-100	100-150	150-200
1	0,016	3,16	2,76	2,97	4,09
2	0,014	2,88	4,29	3,61	4,29
3	0,015	2,59	5,20	4,24	4,08
4	0,016	3,01	4,96	3,44	4,27
5	0,016	1,76	2,72	3,04	4,16
Średnia	0,015	2,68	3,99	3,46	4,18
Odchylenie standardowe	0,001	0,55	1,19	0,51	0,1

Zawartość siarki elementarnej w warstwie na głębokości 25-50 cm cechowała się dużym zróżnicowaniem i wahała się od wartości 1,76 do 3,16%, przy wartości średniej 2,68 i odchyleniu standardowym 0,55%. Tak duża zmienność świadczy o różnym przebiegu biochemicznego procesu utleniania siarki, którego dynamika w poszczególnych punktach zależała m.in. od uwilgotnienia i innych właściwości fizycznych i chemicznych wpływających na aktywność mikroorganizmów glebowych. Porównując wartości średnie po 15 latach użytkowania, zawartość siarki elementarnej zmniejszyła się w tej warstwie o 30% i proces utlenienia nie został zakończony, a wolniejsze tempo procesów biochemicznych już na tej głębokości można przypisać wysokiej wilgotności szlamów składowanych metodą „na mokro”. Celem porównania, na innych powierzchniach doświadczalnych, na które nawieziono odwodnione odpady poflotacyjne i prowadzono intensywną uprawę rolną (orka, zmianowanie), szybkość utleniania siarki na głębokości 20-70 cm była wolniejsza niż w warstwach przypowierzchniowych, jednak po 15 latach zawartość obniżyła się do ok. 0,1% [2].

W warstwie na głębokości 50-100 cm średnia zawartość siarki wynosiła 3,99%, przy wahaniami 2,76-5,2%. Była to warstwa o największym zróżnicowa-

niu zawartości siarki, spowodowana najprawdopodobniej rozsedymowaniem szlamów w środowisku wodnym na etapie zalewania. W próbach można było łatwo rozpoznać ziarna zmielonej siarki. Analizując zawartość siarki elementarnej w poszczególnych punktach, można przypuszczać, że w tej warstwie siarka elementarna nie ulega utlenianiu lub proces utleniania przebiega bardzo wolno.

W warstwach na głębokości 100-150 i 150-200 cm ilość oznaczonej siarki wahała się w przedziałach zbliżonych do wartości oznaczonych w czasie rozpoczynania badań, tj. w 1992 r.

3.3. Zawartość węglanów

W okresie namywania szlamów na pola górnicze zawartość węglanów wapnia i magnezu wahała się od 65 do prawie 80%. Duża zmienność zawartości tego związku wynikała z niekorzystnego rozfrakcjonowania szlamów w czasie transportu i sedymentacji. Po piętnastoletnim czasie użytkowania w każdym z punktów badawczych stwierdzono ubytek węglanów w warstwie przypowierzchniowej (0-25 cm) w stosunku do warstw głębszych. W poszczególnych odkrywkach ubytek ten wahał się od 10,1 do ponad 18%, przy średnim zaś ubytku ok. 14% (tab. 3.). Zmniejszanie zawartości CaCO_3 w warstwie powierzchniowej było zbliżone do wartości notowanych na innych powierzchniach doświadczalnych, na których po 15 latach użytkowania zawartość obniżyła się z 70,4 do ok. 56%, przy czym szybkość dekalcytacji była największa w pierwszych 5-6 latach obserwacji. Tak dynamiczne zmniejszanie się węglanów w warstwie przypowierzchniowej wynikało z użycia ponad 11% CaCO_3 do zneutralizowania kwasu siarkowego powstającego z utleniania siarki elementarnej, o czym świadczy udokumentowana w innych badaniach stabilność odczynu i przyrost gipsu [2]. Dodatkowym procesem powodującym zmniejszanie zawartości węglanów, jednak o znacznie mniejszej dynamice, było ich przechodzenie w łatwiej rozpuszczalne wodorowęglany i wyługowanie do głębszych poziomów.

Tabela 3. Procentowa zawartość węglanów w szlamach poflotacyjnych po 15-letnim użytkowaniu

Numer odkrywki	Głębokość pobrania próbki [cm]				
	0-25	25-50	50-100	100-150	150-200
1	60,7	70,8	75,6	78,1	81,3
2	60,9	79,4	79,2	75,6	75,6
3	63,4	77,5	76,3	77,3	75,6
4	58,8	71,4	79,2	78,2	67,3
5	58,6	73,8	85	77,5	79,2
Średnia	60,95	74,58	79,06	77,34	75,8
Odchylenie standardowe	1,9	3,8	3,7	1,0	5,3

W warstwie na głębokości 25-50 cm obniżenie zawartości CaCO_3 było znacznie mniejsze i trudne do jednoznacznej interpretacji. Różna zawartość tego związku w poszczególnych punktach w przedziale 70,8-79,4% pozwala jedynie na oszacowanie ubytku o ok. 2-4%. Mniejsza dynamika ubytku węglanów w tej warstwie mogła wynikać zarówno z niecałkowitego i zróżnicowanego utleniania siarki elementarnej, jak i wymycia pewnej ilości węglanów z warstwy powierzchniowej.

W warstwie 50-100 cm średnia zawartość węglanów jest najwyższa we wszystkich profilach i przyrost ten mógł być spowodowany przemieszczeniem do tego poziomu części węglanów w formie wodorowęglanowej.

W warstwach na głębokości 100-150 i 150-200 cm wahania zawartości węglanów nie pozwalają na określenie trendu zmian.

4. Podsumowanie

Uzyskane dane pozwoliły uściślić wyniki dotychczasowych badań nad przemianami zachodzącymi w szlamach poflotacyjnych, zastosowanych do izolacji terenów po eksploatacji otworowej siarki. Prowadzone na tym materiale uprawy intensyfikują m.in. procesy mikrobiologiczne, w tym rozwój bakterii siarkowych utleniających siarkę elementarną do kwasu siarkowego. W warstwach powierzchniowych czas niezbędny do utleniania siarki z ilości ok. 4% do wartości poniżej 0,1% wynosił 8-12 lat. Powstający w wyniku tego procesu kwas siarkowy zostaje zneutralizowany przez nadmiar węglanów wapnia i magnezu. Stwierdzony w warstwach przypowierzchniowych nieco większy ubytek CaCO_3 w stosunku do teoretycznej ilości wynikającej z reakcji kwasu siarkowego z węglanem wapnia wynika z wypłukiwania do warstw głębszych części węglanów w formie wodorowęglanowej.

Zmiany zawartości siarki elementarnej i węglanów w warstwach głębszych (poniżej 25 cm) uzależnione są od: właściwości powietrzno-wodnych, sposobu użytkowania, głębokości systemów korzeniowych, chwilowej wilgotności itp. Zbyt duża liczba czynników wpływających na aktywność mikrobiologiczną nie pozwala na wydzielenie czynnika decydującego. Na powierzchniach o intensywnej uprawie rolnej, prawidłowych stosunkach powietrzno-wodnych, prawidłowym nawożeniu i zmianowaniu proces utleniania siarki do wartości poniżej 0,1% w warstwie do 70 cm trwał 15 lat. Natomiast na badanych powierzchniach o wysokiej wilgotności w analogicznym okresie zawartość siarki w warstwie 25-50 cm spadła do 2,7%, w warstwie zaś 50-100 cm nie uległa zmianie. Dynamika utleniania siarki elementarnej jest głównym czynnikiem decydującym o szybkości zmniejszania się zawartości węglanów wapnia i magnezu.

Dotychczasowe badania pozwalają stwierdzić, że w warstwach od głębokości większej niż 70-100 cm zmiany zawartości siarki elementarnej i węglanów są niewielkie i trudne do udokumentowania, co można wytłumaczyć niewielką jeszcze aktywnością mikrobiologiczną w warstwach głębszych.

Literatura

1. Dubiel W., Schultis J.: O możliwości zastosowania wapna poflotacyjnego do wapnowania gleb kwaśnych. Pamiętniki Puławskie, 1964, 17.
2. Gołda T.: Inicjalne procesy glebotwórcze zachodzące w szlamach poflotacyjnych w wyniku upraw rekultywacyjnych i wieloletniego użytkowania rolnego. Rozprawy Monografie AGH, Kraków 2007, 164.
3. Gołda T.: Kompleksowe zasady rekultywacji terenów przekształconych w górnictwie otworowym siarki. Zeszyty Naukowe AGH. Inżynieria Środowiska, 1998, 3, 41-49.
4. Strzyszczyński Z.: Ocena przydatności i zasady stosowania różnorodnych odpadów do rekultywacji zwałowisk oraz terenów zdegradowanych działalnością przemysłową. Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Prace i Studia, 2004, 60.
5. Szczepańska J.: Geologiczno-inżynierska charakterystyka poflotacyjnych utworów osadnikowych Kopalni „Piaseczno”. PAN Oddział w Krakowie, Komisja Nauk Geologicznych, Prace Geologiczne, 1976, 96.
6. Uberman R., Gołda T., Gorylewski E.: Problemy likwidacji kopalń i rekultywacji terenów pogórnicznych w górnictwie siarki. Mat. konf. „Współczesne problemy ochrony środowiska w górnictwie”, Krynica, 1994, 45-64.

THE CHANGES OF THE CONTENT OF ELEMENTAL SULPHUR AND CARBONATES IN THE FLOTATION WASTES USED TO RECLAMATION OF SULPHUR MINE “JEZIÓRKO”

Abstract

Investigations of content of calcium carbonate and elemental Sulphur in the flotation sludge, in which agricultural processing are led, make evidence of dynamics of the process in different depths. Introduced plants and growth of Sulphur bacteria have an influence on total oxidation of Sulphur in superficial layers in term of 8-15 years. Quick decrease of CaCO_3 content is the result of total neutralization of produced sulphuric acid “in situ”. Dynamics of Sulphur oxidation in deeper layers is dependent of way of use, wetness conditions etc. Investigation has been leading so far indicates that mentioned above processes occur only in depth under 70-100 cm.

Wpłynęło do Oficyny Wydawniczej w marcu 2009 r.