

**Zeszyty Naukowe**Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią
Polskiej Akademii Nauk

rok 2019, nr 108, s. 141–154

DOI: 10.24425/znigsme.2019.128671

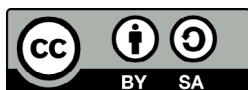
Beata KLOJZY-KARCZMARCZYK¹, Janusz MAZUREK²

Wymywalność rtęci z węgla kamiennych i odpadów wydobywczych

Streszczenie: Celem badań jest określenie zawartości rtęci w węglach kamiennych, losowo pobranych z GZW oraz w produktach ubocznych wydobycia węgla (odpady wydobywcze świeże), czyli kruszywach i mułach węgla kamiennego, a także odpadach górniczych ze zwałowiska Siersza (odpady zwietrzałe). Do analizy przeznaczono 34 próbki. Określono zawartość całkowitą rtęci oraz wielkość wymywania rtęci z próbek stałych. Obliczono ponadto udział formy wymywalnej w całkowitej zawartości pierwiastka, czyli poziom uwalniania rtęci z materiału (poziom wymycia). Badania wielkości wymywania rtęci określono metodą statyczną z zastosowaniem testu wymywalności 1:10. Najwyższą możliwością wymywania rtęci charakteryzują się odpady zwietrzałe ze zwałowiska Siersza i nieco niższą analizowane węgle kamienne z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (GZW). Dla próbek węgla kamiennego zawartość rtęci całkowitej kształtuje się w granicach 0,0275–0,1236 mg/kg. Natomiast wielkość wymywania rtęci z próbek węgla kształtuje się na poziomie 0,0008–0,0077 mg/kg. Odpady świeże typu kruszywa charakteryzują się wyższą zawartością rtęci całkowitej we frakcji najdrobniejszej 0–6 mm w granicach 0,1377–0,6107 mg/kg i zdecydowanie niższą we frakcji 80–120 mm w granicach 0,0508–0,1274 mg/kg. Wielkość wymywania jest porównywalna w obydwu frakcjach i kształtuje się na poziomie 0,0008–0,0057 mg/kg. Muły węglowe charakteryzują się zawartością rtęci całkowitej na poziomie 0,0937–0,2047 mg/kg. Obserwuje się także niskie wartości wymywania na poziomie 0,0014–0,0074 mg/kg. Odpady górnicze zwietrzałe charakteryzują się zawartością całkowitą rtęci w granicach 0,0622–0,2987 mg/kg. Obserwuje się jednak zdecydowanie wyższe wartości wymywania z odpadów zwietrzałych niż z odpadów wydobywczych świeżych. Wielkość ta kształtuje się na poziomie 0,0058–0,0165 mg/kg. W węglach kamiennych pobranych z GZW poziom wymycia kształtuje się na średnim poziomie 4,7%. Odpady wydobywcze charakteryzują się dużą zmiennością udziału formy wymywalnej rtęci a różnice wynikają z czasu sezonowania próbek. Odpady czy materiały uboczne

¹ Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków; ORCID iD: 0000-0002-2003-2291;
e-mail: beatakk@min-pan.krakow.pl

² Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków; ORCID iD: 0000-0002-8746-0282;
e-mail: jan@min-pan.krakow.pl



© 2019. Autorzy. Jest to artykuł udostępniany w otwartym dostępie zgodnie z warunkami licencji międzynarodowej Creative Commons Uznanie autorstwa – Na tych samych warunkach 4.0 Międzynarodowa (CC BY-SA 4.0, <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>), która zezwala na używanie, dystrybucję i reprodukcję na dowolnym nośniku, pod warunkiem, że artykuł jest prawidłowo cytowany.

produkcji węgla kamiennego typu kruszywa oraz muły węglowe wykazują udział formy wymywalnej rtęci na średnim poziomie 1,7%. W odpadach zwietrzałych udział formy wymywalnej zdecydowanie wzrasta do 7,3%. Charakterystyka wymywania jest zróżnicowana dla różnych grup badanego materiału. Podstawowe znaczenie a wykazane w pracy, mają czynniki takie jak rodzaj i pochodzenie próbek, ich skład granulometryczny oraz czas sezonowania materiału.

Słowa kluczowe: rtęć, zawartość całkowita, wymywanie, węgiel kamienny, skała płonna (kruszywa), muły węgla kamiennego

The leaching of mercury from hard coal and extractive waste

Abstract: The aim of the study is to determine the mercury content in hard coal, randomly taken from the USCB and in by-products of hard coal mining (fresh mining waste), i.e. aggregates (gangue) and hard coal sludge and mining waste from the Siersza dump (weathered waste). The 34 samples were intended for analysis. The total mercury content and the amount of mercury leaching from solid samples was determined. The percentage of the leaching form in the total element content, i.e. the level of mercury release from the material (leaching level), was also calculated. The amount of mercury leaching was determined by a static method using a batch test 1:10. The highest possibility of leaching mercury is characterized by weathered waste from the Siersza dump and slightly lower analyzed hard coal from the Upper Silesian Coal Basin (USCB). For hard coal samples, the total mercury content is between 0.0275–0.1236 mg/kg. However, the amount of mercury leaching from coal samples is 0.0008–0.0077 mg/kg. The aggregate is characterized by a higher total mercury content in the finest fraction 0–6 mm, within 0.1377–0.6107 mg/kg and much lower in the 80–120 mm fraction, within 0.0508–0.1274 mg/kg. The amount of elution is comparable in both fractions and amounts to 0.0008–0.0057 mg/kg. Coal sludge has a total mercury content of 0.0937–0.2047 mg/kg. Low leaching values of 0.0014–0.0074 mg/kg are also observed. Weathered mining waste has a total mercury content of 0.0622–0.2987 mg/kg. However, leaching values from weathered waste are much higher than from fresh mining waste. This value is 0.0058–0.0165 mg/kg. In the hard coal extracted from USCB, the leaching level is 4.7% on average. Mining waste is characterized by a large variation in the proportion of mercury leaching form and the differences result from the seasoning time of the samples. Waste or by-products of hard coal production, such as aggregates and coal sludge, show a mercury washout form at an average level of 1.7%. The proportion of leachable form in weathered waste increased strongly to 7.3%. Elution characteristics vary for different groups of materials tested. Factors such as the type and origin of samples, their granulometric composition and the seasoning time of the material are of fundamental importance and demonstrated in the work.

Keywords: mercury, total content, leaching, hard coal, gangue (aggregates), hard coal sludge

Wprowadzenie

Obecność rtęci w węglach, a także odpadach wydobywczych, jest zjawiskiem powszechnie znanym i analizowanym. Jej całkowita zawartość w próbkach węgla kamiennego pochodzących z różnych złóż Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (GZW) kształtuje się najczęściej na poziomie od 0,001 do 0,9 mg/kg, przy czym zawartość rtęci w poszczególnych pokładach jest zróżnicowana (Bojakowska i Sokołowska 2001; Chmielniak i in. 2012; Michalska i Białecka 2012; Kłojzy-Karczmarczyk i Mazurek, 2013; Okońska i in. 2013; Dziok i in. 2014). Badania spotykane w literaturze, dotyczące zawartości rtęci w odpadach wydobywczych są mniej liczne, ale coraz częściej spotykane. Jej całkowite zawartości podawane dla odpadów wydobywczych z wydobycia i przeróbki węgla z pokładów GZW mieszczą się w granicach 0,006–0,4 mg/kg, czyli zbliżonych do zawartości w węglach kamiennych (Michalska i Białecka 2012; Bzowski i Dawidowski 2013; Dziok i in. 2015;

Klojzy-Karczmarczyk i in. 2016a; Klojzy-Karczmarczyk i in. 2016b; Wichliński i in. 2016; Klojzy-Karczmarczyk 2017).

Udział form rozpuszczalnych w całkowitej zawartości konkretnego składnika nabiera szczególnego znaczenia w przypadku rozważań dotyczących poszukiwania nowych lub modyfikowania istniejących sposobów zagospodarowania lub unieszkodliwiania różnych rodzajów odpadów, w tym odpadów wydobywczych. Związane jest to z możliwością migracji zanieczyszczeń do otaczającego środowiska. Wymywalność rtęci z analizowanego materiału jest uwarunkowana głównie formami występowania tego pierwiastka. W węglach czy odpadach wydobywczych rtęć występuje w wielu formach. Rtęć w węglach i odpadach wydobywczych może być związana zarówno z substancją organiczną, jak i mineralną (m.in. Bojakowska i Sokołowska 2001; Diehl i in. 2004; Dai i in. 2006; Głodek i Pacyna 2007; Bielowicz i Misiak 2016). Rtęć obecna w substancji mineralnej natomiast związana jest głównie z siarczkami. Zróżnicowany jest udział procentowy rtęci jako składnika związków nieorganicznych oraz jako składnika frakcji organicznej. W środowisku istnieje szereg czynników, które dodatkowo mają wpływ na wielkość procesu wymywania rtęci z różnorodnych związków. Głównie jest to 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. Król 2011; Vitková i in. 2009; Witeczak i Adamczyk 1995). Analizowany w warunkach laboratoryjnych poziom uwalniania rtęci (a także innych metali), nazywany w dalszej części pracy poziomem wymycia (Mizerna i Król 2015), zależy głównie od rozdrobnienia materiału, stosunku cieczy wymywającej do ciała stałego, czasu kontaktu materiału z wodą przemylającą a tym samym zastosowanej metodyki (m.in. Mizerna i Król 2015; Rosik-Dulewska i Karwaczyńska 2008).

Zawartość rtęci w różnego rodzaju próbkach środowiskowych i odpadach jest wyraźnie zróżnicowana i zależna od charakteru badanego materiału. Wymywalność rtęci z próbek różnego pochodzenia jest przedmiotem wielu publikowanych prac. Wcześniejsze badania laboratoryjne autorów (Klojzy-Karczmarczyk i Mazurek 2005, 2015, 2017, 2019) pokazują, że rtęć z przypowierzchniowych próbek gruntów, osadów czy odpadów wydobywczych uwalniana jest do roztworu, w ilościach od około 1 do 20% jej zawartości całkowitej w próbce. Średnia wielkość poziomu wymycia dla rtęci z próbek środowiskowych różnego pochodzenia kształtuje się na poziomie kilku procent. 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 i Dobrzyński 2002; Boszke i in. 2003). Migracja rtęci może jednak zostać zatrzymana ze względu na wysoki współczynnik opóźnienia R, który dla rtęci w utworach piaszczystych przekracza wartość 1000 (sorpcja nieograniczona) (Klojzy-Karczmarczyk 2016). Ilość wyników dotyczących wymywalności rtęci z próbek środowiskowych, a tym samym ilość badań dotyczących określenia poziomu wymycia rtęci jest ciągle niewystarczająca. Celem badań przedstawionych w prezentowanej pracy jest określenie zawartości rtęci całkowitej oraz udziału jej formy wymywalnej w węglach kamiennych oraz w produktach ubocznych wydobywania węgla, czyli kruszywach czy odpadach wydobywczych, takich jak skała płonna czy muły węgla kamiennego, nazywane w dalszej części pracy mułami węglowymi.

1. Charakterystyka próbek i metodyka analizy

Do analizy zawartości całkowitej rtęci oraz wielkości jej wymywania z materiału przeznaczono 10 próbek węgla kamiennego oraz 24 próbki produktów ubocznych wydobywania węgla kamiennego, nazywanych ogółem odpadami wydobywczymi. Celem było wykazanie związku pomiędzy poziomem wymycia rtęci a charakterem próbek oraz wykazanie różnicy wielkości tego parametru dla odpadów wydobywczych w stosunku do węgla kamiennego. Zróżnicowanie uzyskanych wyników może świadczyć o odmienności związków rtęci w badanym materiale oraz o zmienności parametrów środowiska. Nie prowadzono analizy petrograficznej czy mineralogicznej analizowanego materiału. Do badań wymywalności (w mg/dm^3 roztworu), a tym samym wymywania (w mg/kg materiału) przeznaczono:

1. Próbki węgla kamiennych z wybranych pokładów GZW; rok opróbowania 2011 – analizowano 10 losowo wybranych próbek (tab. 1, rys. 1–3: węgiel kamienny 1–10).
2. Odpady wydobywcze górnictwa węgla kamiennego, bezpośrednio z produkcji; analizowano łącznie 14 próbek (tab. 2, rys. 1–3: kruszywa 1–5 i muły węglowe 1–4):
 - kruszywa (skała płonna): przygotowano 5 prób, dla których wydzielono po dwie frakcje ziarnowe <6 mm oraz 80–120 mm (analizowano łącznie 10 próbek) (wg [Klojzy-Karczmarczyk i Mazurek 2019](#)); należy zaznaczyć, że kruszywa często są stosowane jako surowiec i nietraktowane jako odpad;
 - muły węgla kamiennego (analizowano 4 próbki), nazywane mułami węglowymi.
3. Odpady powęglowe pobrane z nieczynnej hałdy górniczej KWK Siersza nazywane odpadami górnictwem, odpady zwietrzałe, rok opróbowania 2014; analizowano 10 próbek (rys. 1–3: odpady górnictwa 1–10) (wg [Klojzy-Karczmarczyk i Mazurek 2014](#)).

Oznaczenia zawartości całkowitej rtęci w próbkach wykonano dla stanu powietrzno-suchego, a uzyskane wyniki przeliczono na stan suchy i podano w mg/kg s.m. Wilgotność próbek węgla kamiennych poddanych analizie kształtuje się na poziomie 1–2%, natomiast odpadów wydobywczych na poziomie 1–3%. Przy tak niskiej wartości wilgotności przyjęto w prezentowanej pracy, że zawartość rtęci oznaczona w stanie analitycznym (Hg^a) odpowiada zawartości rtęci w stanie suchym (Hg^d w mg/kg s.m.).

Badania wielkości wymywania rtęci z poszczególnych próbek węgla oraz materiału odpadowego określono metodą statyczną z zastosowaniem testu wymywalności 1:10 (faza stała/ciecz = 1 $\text{kg}/10$ dm^3 , L/S = 10 dm^3/kg). Prowadzono ekstrakcję jednostopniową. W celu przygotowania wyciągów wodnych do badań wymywalności rtęci, wszystkie próbki zostały poddane rozdrobniению, uśrednieniu, a następnie wymywaniu. Badania wymywalności prowadzono zgodnie z Polską Normą z roku 2006 ([PN-EN 12457-2:2006](#)). 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.

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 wyni-

ki zestawiono częściowo w pracach wcześniejszych autorów (Kłojzy-Karczmarczyk, Mazurek 2014, 2019) a uzupełnione o nowe dane w tabelach 1–3 i na rysunkach 1–3.

2. Wyniki przeprowadzonej analizy

Dla wszystkich wytypowanych próbek określono zawartość całkowitą rtęci oraz wielkość wymywania rtęci z próbek stałych na podstawie testu wymywalności i zawartości rtęci w roztworze. Obliczono ponadto udział formy wymywalnej w całkowitej zawartości pierwiastka, czyli poziom uwalniania rtęci z materiału (poziom wymycia). Uzyskane wyniki dotyczące zawartości całkowitej rtęci uszeregowano w kolejności malejącej i zestawiono w poszczególnych grupach próbek od wartości najwyższych do najniższych (rys. 1). Obserwowana charakterystyka procesu wymywania (rys. 2 i 3) jest odmienna dla próbek węgla kamiennych oraz odpadów wydobywczyczych ze zróżnicowaniem na odpady świeże i zwietrzałe. Świadczyć to może o odmienności związków rtęci w poszczególnych grupach badanego materiału i/lub o odmienności procesów kształtujących uzyskane wartości.

Analiza uzyskanych wyników prowadzi do wniosku, że w analizowanych próbkach węgla kamiennego zawartość rtęci całkowitej kształtuje się na poziomie opisywanym w złożach polskich oraz w skali światowej. W pracy analizowano wyniki badań 10 próbek losowo wybranych z pokładów GZW. Dla wybranego materiału zawartość rtęci całkowitej kształtuje

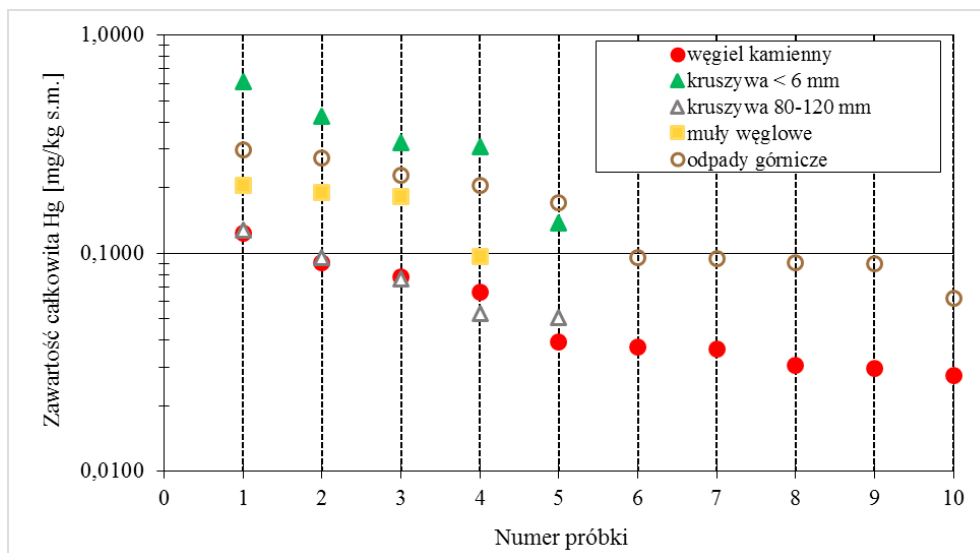
TABELA 1. Zawartość rtęci całkowitej i wymywanie z próbek węgla kamiennego

TABLE 1. Total mercury content and leaching from hard coal samples

Próbki węgla kamiennych z wybranych pokładów GZW*			
Nazwa próbki	Zawartość całkowita Hg [mg/kg]	Wymywanie Hg (test 1:10) [mg/kg]	Udział formy wymyw. Hg [%]
Węgiel kamienny 1	0,1236	0,0077	6,22
Węgiel kamienny 2	0,0902	0,0041	4,57
Węgiel kamienny 3	0,0782	0,0028	3,63
Węgiel kamienny 4	0,0663	0,0029	4,42
Węgiel kamienny 5	0,0390	0,0020	5,07
Węgiel kamienny 6	0,0373	0,0009	2,39
Węgiel kamienny 7	0,0365	0,0013	3,43
Węgiel kamienny 8	0,0305	0,0017	5,42
Węgiel kamienny 9	0,0297	0,0026	8,71
Węgiel kamienny 10	0,0275	0,0008	2,80

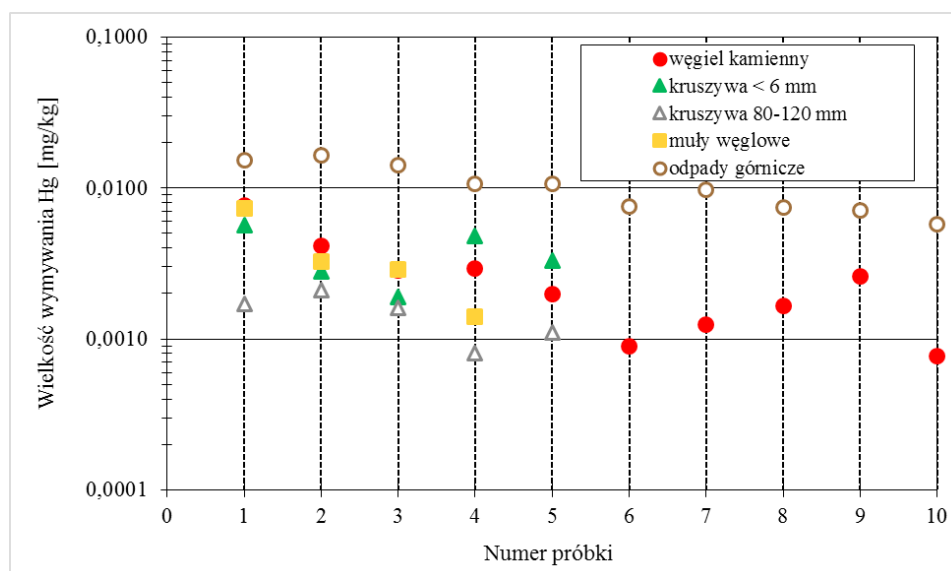
* Pobór próbek: 2011 r.

Hg [mg/kg] – stan powietrzno-suchy (wilgotność próbek ok. 1–2%).



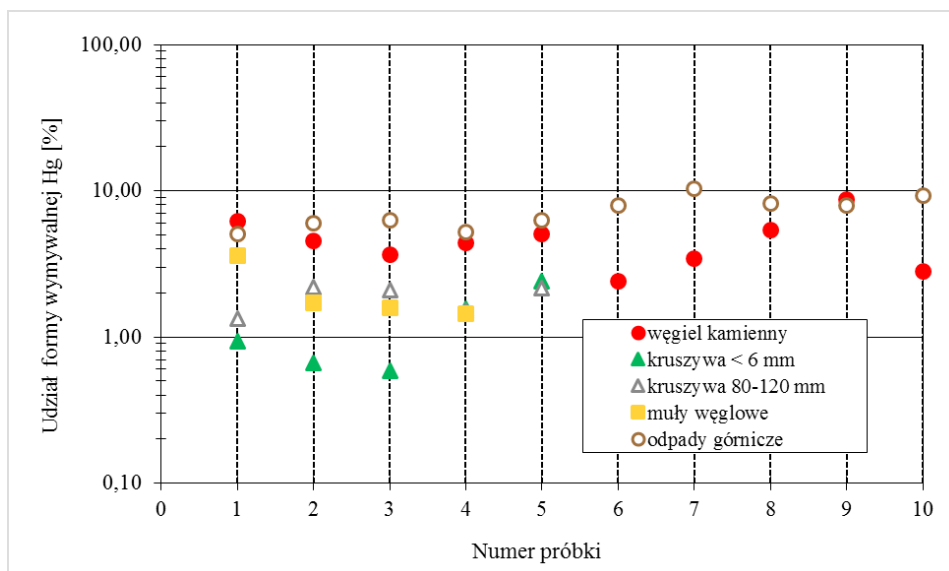
Rys. 1. Zawartość całkowita rtęci w próbkach węgla kamiennych i odpadów wydobywczych

Fig. 1. Mercury total content for samples of hard coal and extractive waste



Rys. 2. Wielkość wymywania rtęci w próbkach węgla kamiennych i odpadów wydobywczych (test 1:10)

Fig. 2. Leaching of mercury for samples of hard coal and extractive waste (batch test 1:10)



Rys. 3. Udział formy wymywalnej Hg w całkowitej zawartości w próbkach węgla kamiennych i odpadów wydobywczych

Fig. 3. The percentage of leaching of mercury in total content for samples of hard coal and extractive waste

się w granicach od 0,0275 do 0,1236 mg/kg (tab. 1). W pracy z roku 2013 (Klojzy-Karczmarczyk i Mazurek 2013) wyniki publikowane dla 100 próbek z tego samego obszaru wykazują zawartość rtęci całkowitej w granicach od 0,0029 do 0,3026 mg/kg, przy jej wartości uśrednionej na poziomie 0,0739 mg/kg. Wielkość wymywania rtęci z próbek węgla kształtuje się w granicach od 0,0008 mg/kg do 0,0077 mg/kg. Udział formy wymywalnej w całkowitej zawartości kształtuje się na poziomie kilku procent, szczegółowo od 2,39 do 8,71%. Ze względu na ubogie dane literaturowe brak jest możliwości porównania uzyskanych wyników z danymi podawanymi przez innych autorów.

Odpady wydobywcze analizowano z podziałem na odpady (świeże) z bezpośredniej produkcji (tab. 2, rys. 1) oraz odpady górnice zwietrzałe (rys. 1). W grupie odpadów świeżych przebadano i analizowano kruszywa (jako produkt uboczny, surowiec) oraz muły węglowe (tab. 2). Obserwuje się zdecydowane zróżnicowanie w wielkości udziału frakcji wymywalnej w poszczególnych grupach badanego materiału, czyli poziomie wymycia (rys. 2–3).

Odpady świeże typu kruszywa charakteryzują się wyższą 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. W związku z tym 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%,

TABELA 2. Zawartość rtęci całkowitej i wymywanie w mułach węglowych górnictwa węgla kamiennego

TABLE 2. Mercury total content and leaching in the coal sludge from hard coal mining

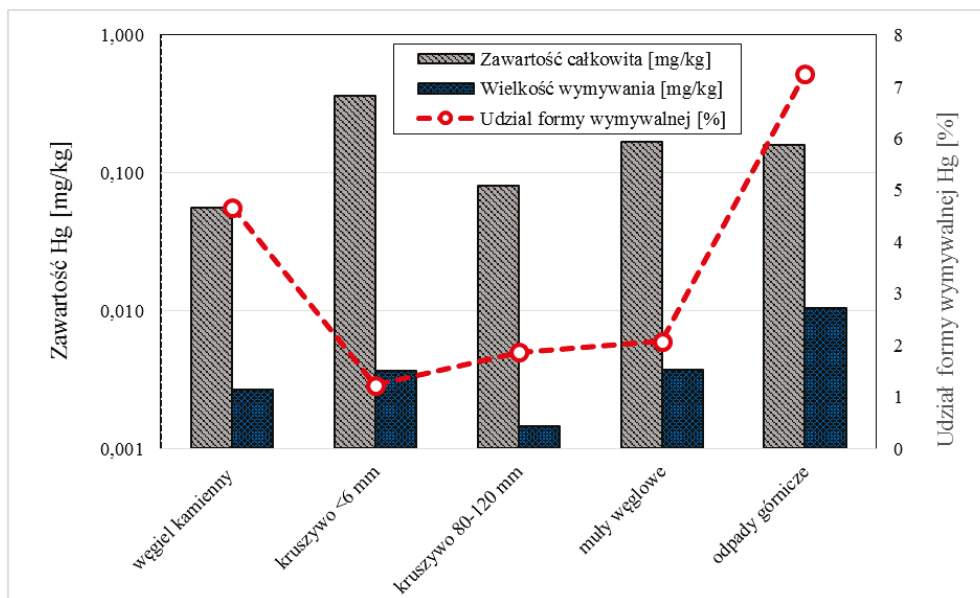
Próbki mułów węglowych (po przejściu przez prace filtracyjne)			
Numer próbki	Zawartość całkowita Hg [mg/kg]	Wymywanie Hg (test 1:10) [mg/kg]	Udział formy wymyw. Hg [%]
Muły węglowe 1	0,2047	0,0074	3,60
Muły węglowe 2	0,1908	0,0032	1,70
Muły węglowe 3*	0,1828	0,0029	1,59
Muły węglowe 4*	0,0967	0,0014	1,45

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

* Wyniki według Kłojzy-Karczmarczyk i Mazurek 2019.

natomiast we frakcji ziarnowej 80–120 mm poziom ten wynosi od 1,3 do 2,2%. Muły węglowe charakteryzują się zawartością rtęci całkowitej na poziomie 0,0937–0,2047 mg/kg. Obserwuje się także niskie wartości wymywania na poziomie 0,0014–0,0074 mg/kg. Udział formy wymywalnej jest porównywalny z wartościami uzyskanymi dla kruszyw z bezpośredniej produkcji i wynosi od 1,4 do 3,6%. Całkowita zawartość rtęci w odpadach wydobywczych świeżych jest porównywalna z wynikami podawanymi w literaturze zarówno w przypadku kruszyw jak też mułów, choć ilość materiałów publikowanych w tym zakresie jest niewielka. Zawartość rtęci całkowitej w odpadach z wydobycia i przeróbki węgla zgodnie z danymi literaturowymi kształtuje się w granicach 0,006–0,380 mg/kg (Michalska i Białecka 2012; Dziok i in. 2015; Kłojzy-Karczmarczyk 2016). Natomiast podawana zawartość rtęci całkowitej w mułach węglowych kształtuje się na poziomie 0,015–0,229 mg/kg (Wichliński i in. 2016; Białecka i Pyka red. 2016). Podobnie jak w przypadku węgla kamiennego brak jest w dostępnej literaturze wyników badań wymywalności rtęci z odpadów wydobywczych świeżych. Można natomiast analizować wcześniejsze prace autorów, które opisują równie niską wymywalność tego pierwiastka z analogicznego materiału (Kłojzy-Karczmarczyk i in. 2016a).

Odpady górnicze zwietrzałe, zdeponowane najczęściej na zwałowiskach, charakteryzują się odmiennymi w stosunku do odpadów świeżych parametrami dotyczącymi zawartości form rtęci (rys. 4). Odpady te wykazują zróżnicowane uziarnienie od frakcji bardzo drobnych aż do frakcji grubych typu żwiry. Zawartość całkowita rtęci w odpadach zwietrzałych pobranych ze składowiska KWK Siersza jest porównywalna z wartościami dla odpadów świeżych. Kształtuje się w granicach od 0,0622 do 0,2987 mg/kg (Kłojzy-Karczmarczyk i Mazurek 2014). Obserwuje się jednak zdecydowanie 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 także zdecydowanie wyższy i wynosi od 5,1 do 10,4%. Zawartość całkowita rtęci uzyskana w pracy autorów jest porównywalna z podawanymi w pracy Michalskiej i Białeckiej (2012), na poziomie 0,16 mg/kg.

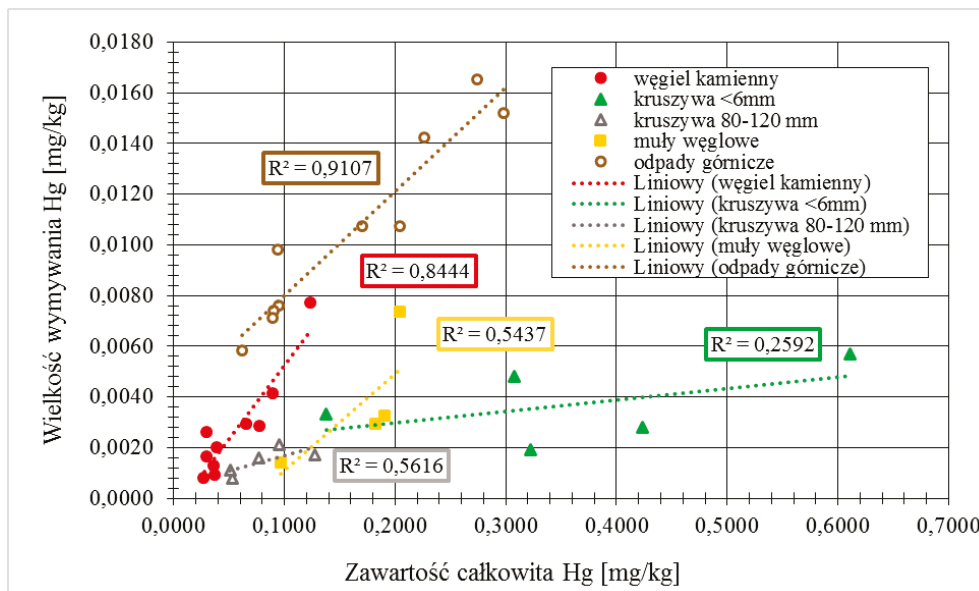


Rys. 4. Udział poszczególnych form Hg w analizowanych próbkach – wartości uśrednione z podziałem na poszczególne rodzaje analizowanego materiału

Fig. 4. The percentage of mercury form content – averages mean for the various types of samples analyzed

Biorąc pod uwagę całkowitą zawartość rtęci, zarówno węgiel kamienny, jak i odpady wydobywcze świeże i zwietrzałe nie przekraczają standardów stawianych dla odpadów wydobywczych obojętnych zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska w sprawie kryteriów zaliczania odpadów wydobywczych do odpadów obojętnych (Dz.U. z 2011 r. Nr 175, poz. 1048; Rozporządzenie 2011). Analizując wielkość wymywania rtęci, przebadany materiał w postaci węgla kamiennego oraz odpadów świeżych typu kruszywa oraz muły węglowe, spełnia kryteria stawiane odpadom obojętnym dopuszczonym do składowania na składowisku odpadów obojętnych zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach (Dz.U. z 2015 r. 1277; Rozporządzenie 2015). Jedynie odpady zwietrzałe należy zaliczyć do odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne ze względu na obecność rozpuszczalnych form rtęci.

Generalnie badany materiał wykazuje zróżnicowanie zawartości całkowitej rtęci oraz jej frakcji wymywalnej. Najwyższe zawartości rtęci wykazują odpady wydobywcze zwietrzałe oraz kruszywa najdrobniejszej frakcji. Węgla kamiennie oraz kruszywa frakcji najgrubszej wykazały porównywalne i jednocześnie najniższe zawartości rtęci. Przeprowadzona analiza statystyczna jednoznacznie wskazuje na korelację całkowitej zawartości rtęci oraz zawartości jej formy wymywalnej dla odpadów górniczych zwietrzałych (współczynnik determinacji liniowej R^2 wynosi 0,9107) oraz węgla kamiennego (współczynnik determinacji liniowej



Rys. 5. Korelacja całkowitej zawartości rtęci oraz zawartości jej formy wymywalnej w poszczególnych grupach próbek

Fig. 5. Correlation of the total mercury content and the content of leachable form in individual groups of samples

TABELA 3. Udział formy wymywalnej Hg w całkowitej zawartości z podziałem na poszczególne rodzaje analizowanego materiału

TABLE 3. The percentage of leaching of mercury in total content for the various types of samples analyzed

Rodzaj materiału	Ilość próbek	Udział formy wymywalnej Hg (poziom wymycia) [%]			
		wartość min.	wartość max.	wartość średnia	
Węgiel kamienny z wybranych pokładów GZW	10	2,39	8,71	4,67	
Odpady wydobywcze górnictwa węgla kamiennego (z bezpośredniej produkcji)	skała płonna frakcji <6 mm	5	0,59	2,40	1,23
	skała płonna 80–120 mm	5	1,33	2,20	1,86
	muły węglowe	4	1,45	3,60	2,08
Odpady powęglowe z nieczynnej hałdy górniczej KWK Siersza – odpady zwietrzałe	10	5,09	10,39	7,26	
Ogółem	34			3,42	

Zestawiono na podstawie tabel 1–2 oraz Kłojzy-Karczmarczyk i Mazurek 2014, 2019.

wej R^2 wynosi 0,8444) (rys. 5). Dla odpadów świeżych typu kruszywa oraz muły węglowe nie obserwuje się ścisłej zależności pomiędzy całkowitą zawartością rtęci a zawartością jej formy wymywalnej. Rozbieżność uzyskanych wyników wymywalności i poziomu wymycia (tab. 3) świadczy o odmienności związków rtęci w poszczególnych grupach próbek. Związki rtęci w kruszywach (odpady świeże) oraz mułach węglowych to najprawdopodobniej w dużej mierze nierozpuszczalne siarczki rtęci. W odpadach górniczych zwietrzałych zwiększona wymywalność związana jest prawdopodobnie z utlenianiem związków rtęci do rozpuszczalnych siarczanów. Natomiast w węglach kamiennych rtęć związana jest prawdopodobnie w dużej mierze w związkach organicznych o wyższej rozpuszczalności niż siarczki rtęci.

Wnioski

W pracy zestawiono wyniki badań zawartości całkowitej rtęci oraz wielkości wymywania rtęci (test 1:10) z próbek węgla kamiennych oraz ubocznych produktów przeróbki tego surowca typu kruszywa oraz muły węglowe (odpady świeże) oraz odpadów górniczych zwietrzałych pobranych ze składowiska po wielu latach składowania. Z przeprowadzonej analizy wynika, że rtęć zgromadzona w tego typu próbkach środowiskowych może w sprzyjających warunkach przechodzić do roztworu. Najwyższą możliwością wymywania rtęci charakteryzują się odpady zwietrzałe ze zwałowiska KWK Siersza i nieco niższą analizowane węgle kamienne, losowo wybrane z pokładów GZW (tab. 3).

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 3. W węglach kamiennych pobranych z GZW poziom wymycia kształtuje się w granicach od 2,4 do 8,7% przy średniej wartości 4,7%. Obserwuje się dodatnią korelację pomiędzy zawartością całkowitą a zawartością formy wymywalnej w próbkach. Odpady wydobywcze charakteryzują się dużą zmiennością udziału formy wymywalnej rtęci. W tym przypadku różnice wynikają najprawdopodobniej z czasu sezonowania próbek. Materiały uboczne produkcji węgla kamiennego (świeże) typu kruszywa (głównie zagospodarowywane jako surowiec) oraz muły węglowe wykazują udział formy wymywalnej rtęci na zdecydowanie niskim poziomie od 0,6 do 3,6% przy średniej wartości 1,7%. W odpadach zwietrzałych udział formy wymywalnej zdecydowanie wzrasta do 7,3% i również obserwuje się dodatnią korelację pomiędzy całkowitą zawartością rtęci a zawartością jej formy wymywalnej. Na podstawie przeprowadzonych analiz i badań można stwierdzić, że poziom wymycia dla węgla kamiennych i ubocznych produktów przeróbki tego surowca kształtuje się na średnim poziomie 3,4%.

Charakterystyka wymywania jest zróżnicowana dla różnych grup badanego materiału. Na podstawie przeprowadzonej analizy można wnioskować o czynnikach, które mają wpływ na zawartość rtęci w różnych formach. Podstawowe znaczenie, wykazane w pracy, mają czynniki takie jak rodzaj i pochodzenie próbek, ich skład granulometryczny oraz czas sezonowania materiału uwzględniający procesy wietrzeniowe. Czas sezonowania jest szczególnie istotny dla odpadów wydobywczych. W odpadach świeżych nie zauważa się zwiększonej

wymywalności rtęci z odpadów pomimo wysokiej jej zawartości całkowitej. Natomiast w odpadach zwietrziałych udział formy wymywalnej jest znaczący. Takie zróżnicowanie świadczy o odmienności związków rtęci w poszczególnych grupach badanego materiału oraz o zmienności procesów kształtujących uzyskane wartości.

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

Literatura

- Bialecka, B. i Pyka, I., red. 2016. *Rtęć w polskim węglu kamiennym do celów energetycznych i w produktach jego przeróbki*. Główny Instytut Górnictwa.
- Bielowicz, B. i Misiak, J. 2016. Siarczki w pokładach węgla kamiennego warstw orzeskich s.s. serii mułowcowej (westfal B) we wschodniej części GZW. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 32(3), s. 23–38.
- Bojakowska, I. i Sokolowska, G. 2001. Rtęć w kopalniach wydobywanych w Polsce jako potencjalne źródło zanieczyszczenia środowiska. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego* 394, s. 5–54.
- Boszke i in. 2003 – Boszke, L., Kowalski, A., Głosińska, G., Szarek, R. i Siepak, J. 2003. Environmental factors affecting speciation of mercury in the bottom sediments: an overview. *Polish Journal of Environmental Studies* 12(1), s. 5–13.
- Bzowski, Z. i Dawidowski, A. 2013. Monitoring właściwości fizykochemicznych odpadów wydobywczych pochodzących z kopalni węgla kamiennego LW „Bogdanka”. *Zeszyty Naukowe nr 149 Uniwersytetu Zielonogórskiego, Inżynieria środowiska* nr 29, s. 87–96.
- Chmielniak i in. 2012 – Chmielniak, T., Misztal, E., Kmieć, M. i Mazurek, I. 2012. Rtęć w węglach stosowanych w polskim sektorze energetycznym. *Karbo* nr 3, s. 154–163.
- Dai i in. 2006 – Dai, S., Ren, D., Chou, C.-L., Li, S. i Jiang, Y. 2006. Mineralogy and geochemistry of the No. 6Coal (Pennsylvanian) in the Junger Coalfield, Ordos Basin, China. *International Journal of Coal Geology* 66, s. 253–270.
- Diehl i in. 2004 – Diehl, S.F., Goldhaber, M.B. i Hatch, J.R., 2004. Modes of occurrence of mercury and other trace elements in coals from the warrior field, Black Warrior Basin, Northwestern Alabama. *International Journal of Coal Geology* 59, s. 193–208.
- Dziok i in. 2014 – Dziok, T., Strugała, A., Rozwadowski, A., Górecki, J. i Ziomber, Z. 2014. Zmiany zawartości rtęci w węglu kamiennym w procesie jego wzbogacania. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* 17(4), s. 277–288.
- Dziok i in. 2015 – Dziok, T., Strugała, A., Rozwadowski, A., Macherzyński, M. i Ziomber, S. 2015. Rtęć w odpadach z procesu wzbogacania węgla kamiennych. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 31(1), s. 107–122.
- Głodek, A. i Pacyna, J.M. 2007. Możliwości redukcji emisji rtęci ze spalania węgla. *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów* 4(2), s. 53–63.
- Klojzy-Karczmarczyk, B. i Mazurek, J. 2017. Zanieczyszczenie metalami ciężkimi przypowierzchniowych warstw gruntu w otoczeniu południowej obwodnicy Krakowa. *Przegląd Geologiczny* 65(11/2), s. 1296–1300.
- Klojzy-Karczmarczyk i in. 2016a – Klojzy-Karczmarczyk, B., Mazurek, J. i Paw, K. 2016a. Możliwości zagospodarowania kruszyw i odpadów wydobywczych górnictwa węgla kamiennego ZG Janina w procesach rekultywacji wyrobisk odkrywkowych. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 32(3), s. 111–134.
- Klojzy-Karczmarczyk i in. 2016b – Klojzy-Karczmarczyk, B., Mazurek, J., Staszczak, J. 2016b. Analiza jakości odpadów z nieczynnej hałdy górnictwa węgla kamiennego w odniesieniu do wymagań stawianych odpadom wydobywczym obojętnym. *Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN* nr 95, s. 227–242.
- Klojzy-Karczmarczyk, B. 2016. Szacowanie opóźnienia migracji rtęci w gruntach piaszczystych z okolic Krakowa na podstawie testów statycznych. *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection)* 18, s. 743–758.

- Klojzy-Karczmarczyk, B. 2017. Mercury in grain size fractions of aggregates and extractive waste from hard coal mining. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 33, Issue 4, s. 107–124.
- Klojzy-Karczmarczyk, B. i Mazurek, J. 2005. Rtęć w strefie aeracji otoczenia drogi krajowej 79 na odcinku Chrzanów – Kraków. *Współczesne Problemy Hydrogeologii* T. XII, s. 337–344.
- Klojzy-Karczmarczyk, B. i Mazurek, J. 2013. Studies of mercury content in selected coal seams of the Upper Silesian Coal Basin. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 29(4), s. 95–106.
- Klojzy-Karczmarczyk, B. i Mazurek, J. 2014. Badania zawartości rtęci i siarki w odpadach z obszaru nieczynnej haldy odpadów górnictwa węgla kamiennego. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* 17(4), s. 289–302.
- Klojzy-Karczmarczyk, B. i Mazurek, J. 2015. Zawartość rtęci w osadach dennych rzek Rudawa i Prądnik. *Przegląd Geologiczny* 63(10/1), s. 820–824.
- Klojzy-Karczmarczyk, B. i Mazurek, J. 2019. Wielkość wymywania rtęci z próbek gruntów i odpadów różnego pochodzenia. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego* nr 475 (w druku).
- Król, A. 2011. Problems of assessment of heavy metals leaching from construction materials to the environment. *Architecture Civil Engineering Environment* 3, s. 71–76.
- Macioszczyk, A. i Dobrzyński, D. 2002. *Hydrogeochemia aktywnej wymiany wód podziemnych*. Warszawa: Wyd. Nauk. PWN.
- Michalska, A. i Białecka, B., 2012. Zawartość rtęci w węglu i odpadach górniczych. *Prace Naukowe GIG – Górnictwo i Środowisko* Nr 3/12, s. 73–87.
- Mizerna K. i Król, A., 2015. Wpływ wybranych czynników na wymywalność metali ciężkich z odpadu hutniczego. *Inżynieria Ekologiczna* 43, s. 1–6.
- Okońska i in. 2013 – Okońska, A., Uruski, Ł., Górecki, J. i Gołaś, J. 2013. Metodyka oznaczania zawartości rtęci całkowitej w węglach energetycznych. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 29(2), s. 39–50.
- Polska Norma PN-EN 12457-2:2006 – Charakteryzowanie odpadów. Wymywanie. Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów. Część 2: Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 10 l/kg w przypadku materiałów o wielkości cząstek poniżej 4 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości).
- Rosik-Dulewska, C. i Karwaczyńska, U. 2008. Metody ługowania zanieczyszczeń z odpadów mineralnych w aspekcie ich zastosowania w budownictwie hydrotechnicznym. *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection)* T. 10, s. 205–219.
- Rozporządzenie 2011 – Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie kryteriów zaliczania odpadów wydobywczych do odpadów obojętnych (Dz.U. z 2011r. Nr175, poz. 1048).
- Rozporządzenie 2015 – Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach (Dz.U. z 2015 r. 1277).
- Vitková i in. 2009 – Vitková, M., Ettler, V., Šebek, O., Mihaljevič, M., Grygar, T. i Rohovec, J. 2009. The pH-dependent leaching of inorganic contaminants from secondary lead smelter fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 167, s. 427–433.
- Wichliński i in. 2016 – Wichliński, M., Kobyłecki, R. i Bis, Z. 2016. Badania zawartości rtęci w mułach węglowych. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* 19(4), s. 115–124.
- Witczak, S. i Adamczyk, A.F. 1995. *Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania*, t. II. Warszawa: Biblioteka Monitoringu Środowiska.

