

WŁAŚCIWOŚCI CHEMICZNE GLEB POZOSTAJĄCYCH
PRZEZ 35 LAT POD CENTRALNYM SKŁADOWISKIEM SIARKI
W KIZPS „SIARKOPOL” W TARNOBRZEGU

Waldemar Martyn¹, Marek Jońca²

¹Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa w Zamościu, ul. Akademicka 8, 22-400 Zamość
e-mail: wmartyn@op.pl, wmartyn@inr.edu.pl

²Instytut Nauk Rolniczych w Zamościu, Akademia Rolnicza w Lublinie
ul. Szczepieszka 102, 22-400 Zamość

Streszczenie. Badaniami objęto gleby pozostające przez ponad 35 lat pod Centralnym Składowiskiem Siarki w KIZPS w Jeziórku. W tym czasie w naturalnych warunkach składowano przeszło 80 mln ton siarki. Składowisko chroniono przed penetracją siarki w głąb profilu glebowego oryginalnym własnym projektem zabezpieczenia. Polegał on na stworzeniu ochrony w postaci bruku z granitowych sześciątów o krawędzi 40-60 cm. W późniejszym okresie wprowadzono jeszcze warstwę buforową piasku o grubości 80 cm oraz przykryto ją betonowymi płytami. Po likwidacji magazynu i składowiska przeprowadzono badania gleb w profilach do głębokości 280 cm od pierwotnej powierzchni. Z wykonanych badań wynika, że zastosowane bariery nie zdały w pełni egzaminu. Stwierdzono przemieszczenie się siarki w głąb profilu. Do głębokości przeprowadzonych badań stwierdzono znaczne ilości siarki zarówno ogólnej (S) jak siarczanowej (S-SO₄). Zawartość siarki przekroczyła w sposób zdecydowany ilości stwierdzane w warunkach profili gleb naturalnych. Spowodowało to obniżenie odczynu gleb, jak też przemieszczenie się wraz z wodą na znaczną głębokość substancji organicznej.

Słowa kluczowe: chemiczne właściwości gleb, składowisko siarki, migracja, zabezpieczenia, poziom wodonośny

WSTĘP

Wydobywanie i przetwórstwo siarki jest działalnością gospodarczą w sposób istotnie oddziałującą na stan środowiska naturalnego tak w obrębie kopalni, jak również najbliższej okolicy [1,10]. W fachowej literaturze z zakresu górnictwa siarkowe-

go zwraca się przede wszystkim uwagę na bezpośrednie zagrożenia środowiska jakie niosą poszczególne metody jej wydobycia [3,4,7].

Stosunkowo rzadko zwraca się w tych rozważaniach uwagę na to, że obok wydobycia siarki również negatywny wpływ na środowisko naturalne ma transport urobku siarkowego, jak też jej przetwórstwo. We wcześniejszej pracy autorzy [8] zwracali uwagę na fakt, że transport samochodowy, jaki zastosowano do przewożenia rudy siarkowej z magazynów na stację kolejową w byłej Kopalni Siarki w Baszni k/ Lubaczowa, spowodował wyraźne zakwaszenie gleb uprawnych wokół szlaków transportowych. Powszechnie stosowana metoda długotrwałego magazynowania siarki powodowała wywiewanie pyłu siarkowego na znaczne odległości i zakwaszanie gleb na okolicznych polach. Potwierdzono badaniami, że część siarki w formie kwasu spływała po powierzchni terenu, trafiając do cieków, powodując także ich zakwaszenie [7,8,10].

Stąd też interesującym wydało się przeanalizowanie stanu środowiska glebowego pod centralnym magazynem siarki, który funkcjonował w zakładach przetwórczych należących do KiZPS w Tarnobrzegu w latach 1968-2000.

Magazyn ten był pionierską budową, brak było wcześniejszych inwestycji, z których można było czerpać właściwe, sprawdzone w praktyce, techniczne rozwiązania ochronne, przewidziane dla składowisk. Najistotniejszym było zabezpieczenie gleb przed penetracją magazynowanej siarki w głąb profilu. Opracowano więc i wdrożono w życie własną koncepcję zabezpieczenia magazynu. Podstawową zaporą – zabezpieczeniem przed migracją siarki była warstwa bruku z granitowej kostki o kształcie sześciątów o krawędzi 60 cm. W późniejszym czasie wprowadzono dodatkową 80 cm warstwę piasku, na powierzchni którego ułożono 20 cm grubości płyty betonowe. Tak zaprojektowane i wykonane zabezpieczenie działało w praktyce przez cały okres funkcjonowania składowiska. W tym czasie nie sprawdzano czy i na ile koncepcja ochrony sprawdziła się w praktyce. W momencie zamknięcia zakładów przetwórczych likwidacji uległ również magazyn. Zaistniała więc możliwość zweryfikowania teoretycznych założeń z rzeczywistym działaniem zabezpieczenia.

MATERIAŁ I METODY

Badania przeprowadzono na terenie byłego centralnego magazynu siarki należącego do KiZPS „Siarkopol” w Tarnobrzegu. Położony był on w miejscowości Jeziórko w gminie Grębów w powiecie tarnobrzekim, województwie podkarpackim.

W roku 2003 pobrano z gleb zalegających na terenie zamkniętego i likwidowanego magazynu próby glebowe do badań laboratoryjnych. Próby pochodziły z trzech

profilów które usytuowane były w naturalnej glebie leżącej pod usuniętymi zabezpieczeniami magazynowymi.

Ogółem z każdego profilu pobrano próby z głębokości od 100 do 280 cm w stosunku do pierwotnej powierzchni składowiska, w odstępach co 20 cm. Kolejne trzy próby pochodziły z warstwy buforowej – piasku zalegającego na składowisku. Natomiast pozostałe dwie próby zostały pobrane z piasku zebranego w hałdy.

Materiał glebowy do badań pobrano bez zachowania naturalnej budowy. W laboratorium glebę wysuszono do wilgotności powietrznie suchej, po roztarciu przesiano przez sito o średnicy 1 mm. W tak przygotowanym materiale glebowym wykonano analizy chemiczne metodami powszechnie stosowanymi w gleboznawstwie:

- skład granulometryczny metodą Cassagrande`a w modyfikacji Prószyńskiego,
- odczyn gleby elektrometrycznie w H_2O (kwasowość czynna), oraz w 1M KCl dm^{-3} (kwasowość wymienna) – średnie wartości pH obliczono na podstawie ich logarytmów,
- kwasowość hydrolityczną metodą Kappena,
- zawartość węgla ogólnego metodą Tiurina w mod. Simakowa,
- zawartość siarki ogólnej oraz siarczanowej metodą nefelometryczną.

WYNIKI

Gleby zalegające na miejscu byłego centralnego magazynu siarki wykazywały typowy dla miejscowego terenu lekki skład granulometryczny (tab. 1). Niemniej stwierdzono, że w głębszych częściach profilów (180-260 cm) występował nieco cięższy materiał glebowy. Wzrost ciężkości gleby wynikał z ograniczenia w niej frakcji piasku na rzecz pyłu szczególnie drobnego. Udział pozostałych frakcji w badanych glebach był zbliżony, niezależnie od głębokości profilu. Również piasek pobrany z warstwy buforowej, jak też przyzmy przeznaczonej do zdeponowania w mogilniku wykazywał skład granulometryczny zbliżony do gleb naturalnych.

Podstawowe właściwości chemiczne badanych gleb oraz materiału mineralnego zestawiono w tabeli 2. Z danych tych wynika, że tak gleba z naturalnych profili jak też piasek stanowiący warstwę buforową pod składowiskiem siarki wykazywały silnie kwaśny odczyn. Był on nienaturalny dla miejscowych gleb. Dotyczy to zarówno pomiarów wykonanych w wodzie destylowanej, jak też 1M KCl. Zaznacza się przy tym wyraźnie tendencja, że wraz z głębokością odczyn wzrastał. Należy przy tym zaznaczyć, że pojemność sorpcyjna badanych gleb wynikała głównie z kwasowości hydrolitycznej. W badanych glebach brak było praktycznie kationów zasadowych.

W analizowanych profilach zaznaczało się przemieszczanie substancji organicznej na znaczna głębokość [2]. Charakterystycznym było jej nagromadzenie w profilach na głębokości 120-140 cm.

W badanym materiale glebowym stwierdzono, że zawartość siarki niezależnie od jej formy chemicznej była zróżnicowana na poszczególnych głębokościach w profilach oraz warstwie buforowej (tab. 3).

Przedstawione wyniki badań świadczą o znaczącej obecności siarki (S-ogólnej) oraz siarki siarczanowej (S-SO₄) w glebach zalegających pod składowiskiem w zakładach przetwórczych. Zawartości te przekraczają zdecydowanie normy zawarte w liczbach granicznych dla gleb ornych zarówno w odniesieniu do siarki ogólnej, jak też siarczanowej. Należy przy tym podkreślić, iż analizując rozłożenie siarki w badanych odkrywkach glebowych stwierdza się występowanie dwóch miejsc wzbogaceń.

Tabela 1. Średnie wyniki analiz składu granulometrycznego gleb zalegających pod centralnym magazynem w KiZPS „Siarkopol” Tarnobrzeg”

Table 1. Mean results of analysis of granulometrical composition of soils underlying the central sulphur storage facility in KiZPS „Siarkopol Tarnobrzeg”

Geneza prób Sample origin	Głębokość Depth (cm)	% zawartość frakcji cząstek o średnicy (mm) Content of fractions with diameter (mm)					
		1-0,1	0,1- 0,05	0,05- 0,02	0,02- 0,005	0,005- 0,002	< 0,002
gleba naturalna – natural soil							
	100-120	73	9	10	4	3	1
	120-140	83	3	4	6	2	2
	140-160	94	3	1	1	0	1
	160-180	93	5	0	1	0	1
	180-200	49	24	17	5	2	3
	200-220	57	13	19	8	1	2
	220-240	46	14	22	9	5	4
	240-260	41	12	27	10	6	4
	260-280	88	5	5	1	0	1
piasek z warstwy ochronnej – sand from the protective layer							
	20-40	76	11	8	3	2	0
	40-60	80	12	5	2	1	0
	60-80	54	16	15	6	6	3
piasek z pryzmy – sand from heap							
	I	88	6	4	1	0	1
	II	69	14	9	4	2	2

Tabela 2. Średnie wartości podstawowych właściwości chemicznych gleb zalegających pod centralnym magazynem w KiZPS „Siarkopol” w Tarnobrzegu**Table 2.** Mean values of basic chemical properties of soils underlying the central sulphur storage facility in KiZPS „Siarkopol Tarnobrzeg”

Geneza prób Sample origin	Głębokość Depth (cm)	% zawartość C org. Org. C	Odczyn w pH Reaction in pH		Hh (mol(+) kg ⁻¹)	S (mol(+) kg ⁻¹)	Pojemność sorpcyjna CEC (Cmol(+) kg ⁻¹)
			H ₂ O	1 mol KCL dcm ⁻³			
naturalna gleba – natural soil							
	100-120	0,38	2,6	2,1	14,3	0	14,3
	120-140	1,33	2,6	1,9	18,5	0	18,5
	140-160	0,37	2,9	2,4	9,3	0	9,3
	160-180	0,28	3,0	2,5	3,5	0	3,5
	180-200	0,26	3,0	2,5	5,9	0	5,9
	200-220	0,28	3,1	3,0	10,4	0	10,4
	220-240	0,21	3,2	3,0	5,9	0,2	6,1
	240-260	0,20	3,8	3,5	6,8	0,4	7,2
	260-280	0,12	3,6	3,5	2,6	0,5	3,1
piasek z warstwy ochronnej – sand from the protective layer							
	20-40	0,20	2,7	2,2	5,0	0	5,0
	40-60	0,12	3,4	3,2	0,9	0,5	1,4
	60-80	0,12	3,2	2,8	6,6	0,2	6,8
piasek z przymy – sand from heap							
	I	0,14	3,3	3,0	2,5	0,3	2,8
	II	0,36	2,8	2,1	14,3	0	14,3

Pierwsze z nich znajdowało się bezpośrednio pod brukiem granitowym – ostatnim z zastosowanych zabezpieczeń. Ilość siarki w tym miejscu była znaczna (3750 mg kg⁻¹ gleby), a jej udział zmniejszał się wraz z głębokością profilu. Na głębokości 180-220 cm występowało drugie miejsce wzbogacenia. Ilość siarki wahała się w tej części profilu od 2000-2400 mg kg⁻¹ gleby. Podobnie jak w pierwszym przypadku ilość jej malała wraz z głębokością.

Zwraca także uwagę znaczne zróżnicowanie ilości siarki w piasku jako buforze w zabezpieczeniu składowiska ograniczającym jej migrację w głąb profili. Mimo stosunkowo dużych różnic (3750- 4900 mg·kg⁻¹), ilości te zdecydowanie przekraczały dopuszczalne normy zawartości siarki w glebach [1]

Nie stwierdzono przy tym, by wraz ze wzrostem ilości siarki ogólnej zwiększał lub zmniejszał się w środowisku glebowym udział siarki w formie siarczanowej. Jak wynika z danych zamieszczonych w tabeli 3 siarka w formie S-SO₄ pozostawała na zbliżonym poziomie rzędu 3-4 % ogólnej ilości siarki.

Tabela 3. Średnie zawartości form siarki w glebach zalegających pod centralnym magazynem w KiZPS „Siarkopol” Tarnobrzeg

Table 3. Average contents of sulphur forms in soils underlying the central sulphur storage facility in KiZPS „Siarkopol” Tarnobrzeg

Geneza prób Sample origin	Głębokość Depth (cm)	Zawartość siarki Contens of sulphur (mg·kg ⁻¹)		S _{og.} /S-SO ₄
		S og. – S total	S-SO ₄	
gleba naturalna – natural soil				
	100-120	3750	158	4,21
	120-140	2900	150	5,17
	140-160	1075	47	4,37
	160-180	837	38	4,54
	180-200	2000	66	3,30
	200-220	2448	86	3,52
	220-240	1087	51	4,69
	240-260	837	34	3,88
	260-280	381	16	4,19
piasek z warstwy ochronnej – sand from the protective layer				
	20-40	1225	50	4,08
	40-60	144	4	2,77
	60-80	1937	45	2,32
piasek z pryzmy – sand from heap				
	I	4120	41	0,99
	II	4906	173	3,52

DYSKUSJA

Praktycznie całość siarki wydobywanej przez ponad 35 lat w Tarnobrzesckim Zagłębiu Siarkowym trafiała na plac magazynowy zakładów przetwórczych. Składowana w postaci pyłu siarkowego, w wysokich pryzmach bez zadaszenia, oddziaływała bezpośrednio na otoczenie. Jak wskazują wyniki niniejszych badań oddziaływanie to polegało m in. na migracji siarki pod postacią kwasu siarkowego w głąb profilu glebowego.

Bariery zabezpieczające przed przemieszczaniem siarki okazały się nie do końca wystarczające. Jej agresywność jak też łatwość przemieszczania się w profilach gleb spowodowała przekroczenie zastosowanych wobec niej blokad. O migracji siarki świadczy rozkład w badanych profilach glebowych. Przemieszczanie dotyczyło obu analizowanych form, tj. ogólnej i siarczanowej. W badanych glebach do głębokości 280 cm zaznaczyły się dwa miejsca jej wzbogacenia w siarkę. Jedno z nich znajdowało się bezpośrednio pod brukiem granitowym i charakteryzowało się znacznymi jej ilościami. Drugie maksimum znajdowało się na poziomie ok. 180-220 cm. Ilość siarki była w tym przypadku niższa, chociaż również znaczna. Znaczne jej nagromadzenie na tych głębokościach można tłumaczyć mocniejszym składem granulometrycznym gleby. Potwierdzeniem tej hipotezy była również stwierdzona zwiększona obecność w tych miejscach specyficznej substancji organicznej podobnej do gumy arabskiej. Wzbogacenie to może być efektem występujących w przeszłości wahań w wielkości produkcji i składowaniu siarki, albo zmian w metodach jej przetwórstwa. Wszystkie te czynniki w konsekwencji prowadziły do zróżnicowanej masy jej magazynowania na składowisku [1].

Przemieszczanie siarki w głąb profilu należy rozpatrywać także w kontekście ochrony środowiska. W Tarnobrzesckim Zagłębiu Siarkowym wytworzyła się specyficzna sytuacja hydrologiczna terenu. Charakterystyczną jej cechą jest naturalnie wysoki poziom wody gruntowej. Do dziś, mimo formalnego zamknięcia kopalni, muszą funkcjonować pompy odwadniające teren i utrzymujące optymalny stan zwierciadła wody. Wstrzymanie działania pomp może spowodować znaczne podniesienie poziomu lustra wody glebowej. W takim przypadku siarka rodzima występująca w głębszych częściach profili będzie mogła, rozpuszczając się w wodzie, tworzyć kwas siarkowy. Powodować to będzie dalsze obniżanie pH wody glebowej, co zdecydowanie pogorszy jej jakość. Takie pogorszenie dotyczyć będzie przede wszystkim pierwszego poziomu wodonośnego. Oznacza to poważne reperkusje w odniesieniu do prowadzonej hodowli ryb w Budzie Stalowskiej oraz w Grębowie. Drugim, jeszcze

poważniejszym problemem będzie możliwość bezpośredniego zanieczyszczenia wód podziemnych w ujęciach wody pitnej dla okolicznych miejscowości (ujęcie Klonowe), lub dla miasta Tarnobrzega (ujęcia Studzieniec i Bukie)

Stwierdzone znaczne ilości siarki w glebach pod placem składowym na terenie zakładów przetwórczych wymagają specjalnego traktowania tego terenu w trakcie jego rekultywacji. Z pewnością nie będzie wystarczającym jedynie likwidacja znajdującej się na tym terenie infrastruktury technicznej, usunięcia płyt betonowych i bruku, oraz wywiezienia do mogilnika hałd piasku stanowiącego uprzednio materiał buforowy. Już dziś potrzebne są działania mające na celu wypracowanie i zastosowanie w praktyce takich metod rekultywacji, które spowodowałyby neutralizację głęboko przemieszczonych związków siarki. Działania te muszą uchronić wody podziemne przed zatruciem, a tym samym zapewnić zaopatrzenie w wodę komunalną miasto Tarnobrzeg.

WNIOSKI

1. Zastosowane w zakładach przetwórczych siarki metody ochrony środowiska glebowego przed jej migracją w głąb gleby nie zdały egzaminu. W glebie pod składowiskiem wystąpiło przemieszczanie się siarki w głąb profilu na znaczną głębokość.
2. Charakterystycznymi wskaźnikami migracji siarki były cechy morfologiczne gleby w odkrywkach glebowych tj. zmiana jej barwy, odór siarkowodoru, oraz wyniki chemicznych analiz gleby potwierdzające przemieszczanie się substancji organicznej i siarki tak ogólnej jak i siarczanowej. Aktualnie siarka w ilości przekraczającej normy znajduje się na głębokości ok. 250-300 cm.
3. Koniecznym jest szybkie opracowanie i wdrożenie specjalnych metod rekultywacji terenów po magazynie siarki dla właściwego zabezpieczenia miejscowych warstw wodonośnych, w tym przede wszystkim źródeł ujęcia wody komunalnej dla Tarnobrzega.

PIŚMIENNICTWO

1. **Gorylewski E., Uberman R.:** Problemy likwidacji kopalni siarki oraz rekultywacji i zagospodarowania terenów i wyrobisk poeksploatacyjnych. Materiały Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej „Polski przemysł siarkowy – zagrożenia i szanse”, Baranów Sandomierski, 21.10. OBPRPS „Siarkopol”, 1-12, 1 999.
2. **Jońca M.:** Rekultywacyjna efektywność osadu ściekowego w kopalni Siarki „Jeziorko”. Materiały Terenowej Konferencji Naukowo-Technicznej – „Przyrodnicze Użytkowanie Osadów Ściekowych”, Lublin, 73-76, 1996.

3. **Kirejczyk J.:** Postęp w zakresie ekologicznego prowadzenia otworowej kopalni siarki. Materiały Międzynarodowego Sympozjum – „Górnictwo siarki a ekologia” Baranów Sandomierski, 24-25. 11 Tarnobrzeg, 3-7, 1993.
4. **Kirejczyk J., Puka T.:** Kompleksowa ocena oddziaływania przemysłu siarkowego na środowisko przyrodnicze regionu tarnobrzęskiego (stan i perspektywy)” Część II Materiały Sympozjum „Siarka rodzima – geologia, górnictwo, ekonomika i ochrona środowiska” OBRPS „Siarkopol”, Kraków, 16-17.06, 1-9, 2001.
5. **Krzaklewski W., Kowalik S., Wójcik J.:** Rekultywacja utworów toksycznie kwaśnych w górnictwie węgla brunatnego. Kraków ISBN, 1997.
6. **Łączka-Pilaszek B.:** Ekologiczne skutki otworowej eksploatacji siarki w kopalni „Jeziórko”, Ochrona Środowiska, 2, 1991.
7. **Martyn W., Sowińska J., Staszczuk S., Jońca M.:** Analiza wybranych właściwości chemicznych i biologicznych gleb na polu górniczym po zakończeniu wydobycia siarki w byłej Kopalni Siarki „Jeziórko”. Acta Agrophysica, 73, 251-262, 2002.
8. **Martyn W., Wyłupek T., Onuch-Amborska J., Jońca M.:** Oddziaływanie górnictwa siarkowego na gleby w otoczeniu byłej Kopalni Siarki „Basznia” k / Lubaczowa. Annales UMCS, vol. LIX nr. 3, s. E, 1407-1414, 2004.
9. **Siuta J.:** Rekultywacja gruntów w górnictwie siarkowym” Inżynieria Ekologiczna 3, 2-14, 2001.
10. **Trafas M.:** Wpływ prowadzonej eksploatacji siarki na zmianę chemizmu gleb w sąsiedztwie kopalni „Jeziórko” Materiały Sympozjum – „Siarka rodzima – geologia, górnictwo, ekonomika i ochrona środowiska” OBRPS „Siarkopol” Kraków, 16-17.06, 28-33, 1994.

CHEMICAL PROPERTIES OF SOILS THAT REMAINED FOR 35 YEARS
UNDER CENTRAL SULPHUR STORAGE DUMP IN KiZPS „SIARKOPOL”
IN TARNOBRZEG

Waldemar Martyn¹, Marek Jońca²

¹The State Higher Vocational School, ul. Akademicka 8, 22-400 Zamość
e-mail: wmartyn@op.pl, wmartyn@inr.edu.pl

²Institute of Agriculture Science, Agricultural University of Lublin
ul. Szczębrzeska 102, 22-400 Zamość

Abstract. The object of the study was the soils that remained for 35 years under the Central Sulphur Storage Dump in KiZPS in Jeziórko. Within this period over 80 mln tons of sulphur were stored in natural conditions. Due to the lack of proper technical solutions in those days, a proprietary original protection project was implemented to prevent penetration of sulphur into the soil profile beneath the dump. Granite cubes with the edge of 40-60 cm were put into a protecting pavement. Later, an 80 cm-thick buffer layer of sand was added and covered with concrete slabs. After the storage facility and the dump had been closed down, the soil was examined in profiles down to 280 cm from the primary surface. The study revealed that the protecting barriers had been insufficient, and that sulphur had moved

into soil profile. Within the studied depth of profile significant amounts of sulphur were observed, both total forms (S) and sulphate sulphur (S-SO₄). The contents of sulphur immensely exceeded the contents found in natural soil profiles. This resulted in significant lowering of soil pH, and migration of organic matter with water to great depth.

Key words: chemical properties of soils, sulphur dump, migration, protections, water-bearing level