

ALINA KABATA-PENDIAS

METALE CIĘŻKIE W ROŚLINACH ROSNĄCYCH
NA ODPADACH FLOTACYJNYCH PRZEMYSŁU MIEDZIOWEGO

Instytut Uprawy, Nawożenia i Gleboznawstwa w Puławach

WSTĘP

Wykorzystanie odpadów flotacyjnych przemysłu metali nieżelaznych do użyźniania gleb lekkich było przedmiotem wielu doświadczeń prowadzonych w kraju już ponad 15 lat (według K o t e r a i C h o d a n i a [18] pierwsze publikacje na ten temat ukazały się w 1958 r.). W doświadczeniach tych stwierdzono korzystne działanie odpadów flotacyjnych, a przede wszystkim materiału zwałowego z osadników Lena, Lubin i Konrad, na zmiany właściwości fizycznych gleb [7, 9, 21, 23] oraz na wzrost ich produktywności [4, 6, 8, 15].

Obecnie zakładane są doświadczenia dotyczące możliwości zagospodarowania zwałów proflotacyjnych na miejscu w osadnikach, w celu zabezpieczenia ich do czasu powtórnego przerobu [10].

Brak jest jednak dotychczas szczegółowych informacji na temat zmian składu chemicznego roślin rosnących na zwałach poflotacyjnych oraz na glebach nawożonych odpadami flotacyjnymi.

Złożom rud miedzi pochodzenia osadowego towarzyszą zwykle, w zmiennych proporcjach, inne pierwiastki (Ag, As, Cd, Mo, Pb, Re, Se, Te, Zn i V) [22]. Niektóre z nich są dla organizmów zwierzęcych toksyczne, a mogą być pobierane przez rośliny w dużych ilościach [1, 2, 5, 12, 13, 14]. Dlatego podjęto badania dotyczące zawartości niektórych metali ciężkich w różnych gatunkach roślin rosnących na odpadach po flotacji rud miedzi.

METODYKA BADAŃ

Z odpadami flotacyjnymi Zakładów Górniczych Lubin i Polkowice przeprowadzono doświadczenie wazonowe w 1974 r. Schemat doświadczenia w 5 powtórzeniach dla każdego odpadu był następujący:

- 1 — odpad,
- 2 — odpad z dodatkiem wodnego wyciągu glebowego,

- 3 — odpad z dodatkiem 25% wagowych gleby,
- 4 — gleba dodawana do odpadu,
- 5 — piasek rzeczny jako kontrola.

Doświadczenia prowadzono równoległe z dwiema roślinami, umieszczając je w następującej kolejności po zbiorze rośliny poprzedzającej: szpinak *Spinacia oleracea* L., stokłosa *Bromus uniloides* L., bobik *Vicia faba minor* L., mniszek *Taraxacum officinale* Web. oraz rzodkiewka *Raphanus sativa* L., kukurydza *Zea mays* L., IHAR-280, babka szerokolistna *Plantago major* L., akacja *Robinia pseudoacacia* L. Rośliny zbierano po upływie około 1,5 miesiąca od posadzenia.

Wazonory o pojemności 1 kg gleby lub odpadu z glebą podlewane były wodą dejonizowaną, a dwa razy w tygodniu dodawano 10 ml roztworu zawierającego makroskładniki pokarmowe według przepisu Hoaglanda i Arnona (cyt wg [14]). Dodawanie pożywki wstrzymano po posadzeniu babki szerokolistnej i mniszka.

Do wazonów kombinacji z serii 2 wprowadzono na początku doświadczenia po 10 ml wodnego wyciągu z mady średniej (poziom A), przygotowanego w proporcji gleba : wody = 1 : 9, o następującej zawartości pierwiastków (w ppb): Fe — 9200, Mn — 166, Zn — 70, Cu — 12, Pb — 8, Cd — 0,3. Wyciąg ten miał wprowadzić bakterie glebowe do odpadów flotacyjnych. Podobnie przygotowano również połowę wazonów kontrolnych z piaskiem. Ponieważ nie stwierdzono wyraźnych różnic w wynikach obu serii kontrolnych, obliczono je łącznie.

Do kombinacji z glebą dodano po 250 g gleby (25% wagowych według powietrznie suchej masy) o pH 4,4 w 1n KCl i składzie mechanicznym piasku gliniastego lekkiego. Całkowita zawartość pierwiastków śladowych w tej glebie kształtowała się następująco (w ppm): Mn — 160, Zn — 20, Cu — 3,5, Pb — 2,8, Cd — 0,25.

Ilości pierwiastków śladowych wprowadzonych do odpadów zarówno z wodnym wyciągiem glebowym, jak i z glebą są małe i dlatego nie uwzględniano ich przy interpretacji wyników doświadczenia.

Całkowitą analizę odpadów flotacyjnych wykonano ze stopów z węglanem sodowym, natomiast pierwiastki śladowe oznaczano po rozłożeniu próbek z mieszaniną kwasów HF + HClO₄.

Materiał roślinny opłukiwano w wodzie destylowanej bezpośrednio po zbiorze, a po wysuszeniu w 70°C spopielało w piecu muflowym w temperaturze 450°C. Popiół roślinny rozpuszczano w 1 : 1 HCl.

Większość pierwiastków śladowych oraz Ca i Mg oznaczano metodą ASA bezpośrednio w roztworach. Natomiast do oznaczenia zawartości Pb zastosowano ekstrakcję do rozpuszczalników organicznych. K i Na oznaczano metodą fotopłomieniową, a Co, Mo i S kolorymetryczną [23]. Rozpuszczalne formy pierwiastków śladowych oznaczano w wyciągu 0,1n HCl, wytrząsając przez 1 godzinę 10 g odpadu z 100 ml roztworu.

Podział odpadów na frakcje granulometryczne wykonano metodą se-

dymencyjną. Identyfikację składu mineralnego frakcji ziarnowych przeprowadzono na próbkach powietrznie suchych, nie orientowanych, w oparciu o dyfraktogramy rentgenowskie uzyskane przy promieniowaniu $\text{CuK}\alpha$.

OPIS DOŚWIADCZENIA

Rozwój roślin we wszystkich wazonach z odpadami był powolny. Korzenie były zdeformowane, krótkie, zgrubiałe i z małą ilością włósników. Na roślinach pojawiały się wcześniej brunatne plamy, a ich zieleń miała odcień szaroniebieski. Po pewnym okresie (około 3 tygodni) starsze liście podlegały chlorozie i zaczynały usychać. Kukurydza i bobik okazały się roślinami najmniej wrażliwymi.

Średni plon roślin z jednego wazonu nie był duży i wynosił około 1,5 g s.m. w doświadczeniu z rzodkiewką, szpinakiem i trawą oraz około 6 g s.m. przy pozostałych roślinach.

SKŁAD CHEMICZNY I MINERALNY ODPADÓW FLOTACYJNYCH

Rodzaj skały rudonośnej decyduje o składzie mineralnym i chemicznym odpadów flotacyjnych. Istnieje więc zróżnicowanie odpadów zarówno między poszczególnymi osadnikami, jak i w ich obrębie. Zmiany te ilustruje zestawienie analiz chemicznych dwóch odpadów, wykonanych przez trzy różne laboratoria (tab. 1).

Mimo że materiał pobierany był do analiz w różnym czasie i z różnych miejsc, skład chemiczny odpadów z każdego osadnika był dosyć wyrównany. Odpad Lubin zawiera średnio 62% krzemionki oraz 14% sumy MgO i CaO . W odpadzie Polkowice przeważa zawartość sumy MgO i CaO , stanowiącej średnio 32%, a ilość krzemionki wynosi około 25%. Występowanie potasu jest również zróżnicowane i wynosi średnio 1,9% w odpadzie Lubin oraz 2,7% w odpadzie Polkowice. Ilości pozostałych składników chemicznych są dosyć zbliżone w obu zwałach poflotacyjnych.

Odpad Polkowice zawiera trochę więcej miedzi i manganu (po około 0,2%) niż odpad Lubin (Cu — 0,11%, Mn — 0,06%). Ilości ołowiu są dosyć zbliżone i stanowią średnio 0,02% (tab. 2). Cynk, nikiel i kobalt występują w ilościach rzędu 0,00X%. Zawartości molibdenu i kadmu nie przekraczają wielkości rzędu 0,000X%. W najdrobniejszej frakcji odpadu Lubin zaznacza się koncentracja większości metali ciężkich, natomiast w analogicznej frakcji odpadu Polkowice występuje tylko wyraźne nagromadzenie ołowiu i kobaltu (tab. 3).

W obu odpadkach flotacyjnych dominuje frakcja ziarnowa wielkości $<0,2$ mm, a ponadto w odpadzie Polkowice znaczny procent stanowi frakcja 0,02—0,2 mm (tab. 3). Udział drobniejszych frakcji jest niewielki.

Procentowy skład chemiczny odpadów flotacyjnych
 Chemical composition of gangue slurries in per cent

	ZG Lubin			ZG Polkowice		
	A	B	C	A	B	C
SiO ₂	60,40	57,36	69,56	20,90	23,64	27,32
Al ₂ O ₃	4,77	5,51	5,00	4,82	6,62	4,20
Fe ₂ O ₃	0,64	1,45	0,58	0,80	1,53	0,97
FeO	0,51	n.o. n.d.	0,15	0,57	n.o.	0,47
MgO	4,66	3,98	3,72	10,94	8,76	11,13
CaO	10,63	10,84	9,09	22,75	19,52	23,10
Na ₂ O	0,19	n.o.	0,10	0,17	n.o.	0,15
K ₂ O	2,71	n.o.	1,17	3,09	n.o.	2,45
H ₂ O+	0,45	n.o.	n.o.	0,35	n.o.	n.o.
H ₂ O-	0,43	n.o.	n.o.	0,90	n.o.	n.o.
CO ₂	13,21	9,87	8,94	27,08	24,08	27,12
SO ₃ ^x	1,00	2,19	0,92	1,87	2,08	1,20
P ₂ O ₅	n.o.	n.o.	0,02	n.o.	n.o.	0,04
Org. C	0,29	n.o.	0,30	0,40	n.o.	0,48
N	n.o.	n.o.	0,07	n.o.	n.o.	0,14
Suma Total	99,39	91,20	99,62	94,64	91,25	99,07
<p>^x S - całkowita obliczona jako SO₃ S - total given as SO₃</p> <p>A - analizy wykonane w ZBPM CUPRUM, Wrocław - analyses made in ZBPM CUPRUM, Wrocław B - według Naporowskiego i Kędzierskiego /20/ - after Naporowski and Kędzierski C - analizy wykonane w IUNG, Puławy - analyses made in IUNG, Puławy</p>						

Analiza fazowa odpadów flotacyjnych wykazała, że we frakcjach ziarnowych występują następujące minerały: dolomit, kwarc, kalcyt, anhydryt, skaień, kaolinit, łyszczyki i gips. We wszystkich frakcjach odpadu Lubin dominuje kwarc, natomiast znaczny udział dolomitu w drobnych frakcjach maleje we frakcji wielkości >0,2 mm, w której wzrasta ilość skałeni. Kaolinit i łyszczyki występują jedynie w dwóch drobniejszych frakcjach. Wszystkie frakcje ziarnowe odpadu Polkowice składają się głównie z dolomitu oraz w mniejszej ilości z kalcytu i kwarcu. Łyszczyki występują we wszystkich frakcjach, ale nagromadzone są w najdrobniejszej. Obecność kaolinitu natomiast zaznacza się zaledwie w ilościach śladowych. Ponadto w najdrobniejszej frakcji stwierdzono obecność gipsu, a w najgrubszej anhydrytu.

Alkaliczny odczyn obu odpadów flotacyjnych był zbliżony i nie podlegał dużym zmianom w trakcie doświadczenia. W kombinacji z dodatkiem gleby nastąpiło tylko nieznaczne obniżenie wartości pH, zwłaszcza oznaczanego w zawieszynie wodnej (tab. 2).

Tabela 2

Zawartość metali ciężkich i odczyn odpadów flotacyjnych /w ppm/
Content of heavy metals in gangue slurries /in ppm/ and pH

Odpad Slurry		Fe	Mn	Zn	Cu	Pb	Cd	pH	
								ln KCl	H ₂ O
ZG Lubin	A	-	582	80	1131	181	0,30	7,8	8,4
	B	32	230	16	630	68	0,23	-	-
	C	52	251	16	604	49	0,21	8,0	8,4
ZG Polkowice	A	-	2033	77	1966	153	0,30	7,8	8,6
	B	32	200	19	442	39	0,25	-	-
	C	7	216	16	1075	31	0,23	7,9	8,2
A - Zawartość całkowita w odpadach wyjściowych Total content in initial gangue slurries B - Zawartość rozpuszczalna w 0,1n HCl w odpadach wyjściowych Soluble content in 0,1 N HCl of initial gangue slurries C - Zawartość rozpuszczalna w odpadach po doświadczeniu. Średnia ze wszystkich kombinacji Soluble content of wastes after the experiment. Mean of all the treatments									

Tabela 3

Skład mechaniczny odpadów oraz zawartość metali ciężkich we frakcjach odpadów flotacyjnych /w ppm/
Mechanical composition and content of heavy metals in fractions of gangue slurries /in ppm/

Odpad Slurry	Fracja - Fraction		Mn	Zn	Cu	Pb	Cd	Co	Ni	Mo
	mm	%								
ZG Lubin	0,002-0,02	1	1620	100	1838	167	1,0	65	50	57
	0,02 -0,2	4	1700	65	1419	164	0,2	35	35	10
	0,2	95	520	90	1000	167	0,3	16	30	5
ZG Polkowice	0,002-0,02	6	2500	70	1500	398	0,2	14	40	6
	0,02 -0,2	22	2200	45	1300	94	0,1	6	35	3
	0,2	72	2000	80	4000	79	0,3	2	80	9

SKŁAD CHEMICZNY ROŚLIN

Zawartość pierwiastków głównych była na ogół dosyć wyrównana we wszystkich roślinach z poszczególnych kombinacji doświadczenia i dlatego podano średnie wartości dla roślin z każdego rodzaju odpadu (tab. 4). Przeciętne stężenie wapnia i potasu jest wyższe w roślinach z odpadu Lubin niż z odpadu Polkowice. Natomiast zawartość magnezu, a zwłaszcza sodu jest wyraźnie podwyższona w roślinach rosnących na

Niektóre pierwiastki główne w roślinach rosnących na odpadach flotacyjnych w % /średnie z 5 powtórzeń i 3 kombinacji/
 Some major elements in plants growing on gangue slurries in per cent /means for 5 replicates and 3 treatments/

Roślina - Plant	Seria doświadczenia Experimental serie	Ca		Mg		K		Na	
		L ^x	K ^x	L	K	L	K	L	K
Szpinak - Spinach	Kontrola - Control	1,60	0,25	0,78	0,74	3,12	2,62	0,17	0,25
	Lubin	2,74	2,72	1,21	1,38	2,61	1,34	1,25	0,24
	Polkowice	0,43	2,30	1,25	1,86	1,77	1,57	5,05	1,96
Rzodkiewka - Radish	Kontrola - Control	2,08	0,58	0,51	0,27	1,48	2,75	0,11	0,09
	Lubin	2,36	3,00	1,13	0,63	2,94	1,45	1,49	1,10
	Polkowice	0,84	1,60	0,97	1,30	0,70	1,26	2,75	2,79
Stokłosa - Bromegrass	Kontrola - Control	0,29	-	0,15	-	2,13	-	0,02	-
	Lubin	0,33	-	0,17	-	1,73	-	0,20	-
	Polkowice	0,28	-	0,27	-	1,64	-	0,60	-
Kukurydza - Maize	Kontrola - Control	0,70	-	0,40	-	0,65	-	0,02	-
	Lubin	0,90	-	0,48	-	1,00	-	0,18	-
	Polkowice	0,25	-	0,62	-	1,65	-	2,35	-
Bobik - Horse bean	Kontrola - Control	0,40	-	0,17	-	0,30	-	0,15	-
	Lubin	0,52	-	0,25	-	0,90	-	0,46	-
	Polkowice	0,23	-	0,32	-	1,54	-	1,78	-
Mniszek - Dandelion	Kontrola - Control	0,28	-	0,58	-	2,73	-	0,22	-
	Lubin	0,35	-	0,80	-	2,45	-	0,90	-
	Polkowice	0,13	-	1,10	-	1,50	-	3,52	-
Babka - Plantain	Kontrola - Control	0,29	-	0,48	-	1,20	-	0,04	-
	Lubin	0,18	-	0,65	-	1,90	-	0,10	-
	Polkowice	0,08	-	1,20	-	2,40	-	2,00	-
Akacja - Acacia	Kontrola - Control	0,31	-	0,28	-	1,08	-	0,40	-
	Lubin	0,25	-	0,45	-	1,10	-	0,50	-
	Polkowice	0,10	-	0,82	-	1,70	-	1,03	-

^x L - liście - leaves, K - korzenie - roots

Metale ciężkie w roślinach rosnących na odpadach flotacyjnych w ppm /średnie z 5 powtórzeń i 3 kombinacji/
 Heavy metals in plants growing on the gangue slurries in ppm /means of 5 replicates and 3 treatments/

Roślina - Plant	Seria doświadczenia Experimental serie	Fe		Mn		Zn		Cu		Pb		Cd	
		L ^{xxx}	K ^{xxx}	L	K	L	K	L	K	L	K	L	K
Szpinak - Spinach	Gleba ^x - Soil ^x	80	274	150	16	95	110	3	8	3	4	2,0	0,01
	Kontrola ^{xx} - Control	150	391	123	65	154	87	15	17	7	25	0,5	0,3
	Lubin	130	556	479	257	45	68	136	1020	24	157	0,6	1,1
	Polkowice	144	942	109	525	36	66	82	2617	25	472	0,5	0,2
Rzodkiewka - Radish	Gleba - Soil	90	60	50	8	23	54	3	2	2	1	0,9	0,5
	Kontrola - Control	132	177	50	19	43	51	4	6	4	3	0,8	0,5
	Lubin	136	422	162	265	29	45	105	756	22	140	0,5	0,3
	Polkowice	170	838	106	408	28	62	99	1184	25	150	0,7	0,3
Stokłosa - Bromegrass	Kontrola - Control	45	-	17	-	19	-	5	-	1	-	0,1	-
	Lubin	55	-	53	-	24	-	19	-	3	-	0,2	-
	Polkowice	70	-	48	-	19	-	18	-	1	-	0,4	-
Kukurydza - Maize	Kontrola - Control	55	-	75	-	45	-	7	-	4	-	0,4	-
	Lubin	66	-	120	-	31	-	110	-	11	-	0,6	-
	Polkowice	66	-	71	-	33	-	80	-	8	-	0,5	-
Bobik - Horse bean	Kontrola - Control	62	-	200	-	80	-	5	-	1	-	0,2	-
	Lubin	31	-	158	-	39	-	15	-	2	-	0,2	-
	Polkowice	35	-	129	-	31	-	18	-	1	-	0,2	-
Mniszek - Dandelion	Kontrola - Control	166	-	900	-	450	-	17	-	8	-	1,7	-
	Lubin	194	-	364	-	176	-	131	-	30	-	3,0	-
Babka - Plantain	Kontrola - Control	72	-	64	-	98	-	8	-	2	-	0,7	-
	Lubin	78	-	66	-	55	-	45	-	9	-	0,4	-
	Polkowice	91	-	43	-	50	-	53	-	8	-	0,4	-
Akacja - Acacia	Kontrola - Control	66	-	100	-	n.o.	-	9	-	4	-	1,0	-
	Lubin	100	-	93	-	n.o.	-	53	-	n.o.	-	3,5	-
	Polkowice	79	-	100	-	n.o.	-	40	-	35	-	2,5	-

^x Rośliny rosące na glebie dodawanej do odpadów - Plants growing on soil added to gangue slurries

^{xx} Kontrola z piaskiem - Control with sand

^{xxx} L - liście - L - leaves, K - korzenie - K - roots

odpadach Polkowice. Występowanie wapnia oraz częściowo magnezu (Lubin) w roślinach doświadczalnych jest zbliżone do ich zawartości w roślinach kontrolnych. Natomiast stężenie sodu i częściowo potasu jest podwyższone w porównaniu z roślinami kontrolnymi.

Nie stwierdzono wyraźnych różnic w zawartości metali ciężkich między roślinami z różnych kombinacji doświadczenia (tab. 5). Zaznaczyła się natomiast tendencja do większego nagromadzenia niektórych metali ciężkich w roślinach rosnących na odpadach Lubin. Duże różnice wystąpiły między poszczególnymi gatunkami roślin.

Wskaźnik akumulacji metali ciężkich w nadziemnych częściach roślin obliczono jako stosunek średniej zawartości w roślinach ze wszystkich serii doświadczenia do występowania w roślinach kontrolnych. Wartości te wykazują, że rzodkiewka i kukurydza pobierały miedź najintensyw-

T a b e l a 6

Wskaźnik akumulacji metali ciężkich w nadziemnych częściach roślin rosnących na odpadach flotacyjnych^x
Index of accumulation of heavy metals in tops of plants growing on the gangue slurries^x

Roślina - Plant	Cu	Pb	Cd	Mn	Zn	Fe
Szpinak - Spinach	5,0	3,5	1,3	2,3	0,2	0,8
Rzodkiewka - Radish	25,5	5,8	0,8	2,6	0,7	1,2
Stokłosa - Bromegrass	3,7	2,0	1,8	2,9	1,1	1,4
Kukurydza - Maize	13,2	2,8	0,2	1,5	0,7	1,2
Bobik - Horse bean	3,8	1,3	1,1	0,7	0,4	0,4
Mniszek - Dandelion	7,7	3,4	1,2	0,5	0,4	1,2
Babka - Plantain	6,1	4,0	0,5	0,8	0,5	1,2
Akacja - Acacia	5,1	9,3	2,2	1,0	-	1,4

^x Wskaźnik akumulacji obliczono jako stosunek średniej zawartości w roślinach ze wszystkich serii doświadczenia do występowania w roślinach kontrolnych
^x Index of accumulation is calculated as a ratio of heavy metal content in all the plants to their concentration in control plants

niej (tab. 6). W stosunku do pozostałych metali rośliny te wykazały także częściowo zwiększoną akumulację. Szczególnie duże nagromadzenie miedzi i ołowiu stwierdzono w korzeniach szpinaku i rzodkiewki (tab. 5), przy czym stopień koncentracji miedzi w korzeniach roślin z odpadów Polkowice jest znacznie większy niż w roślinach z odpadów Lubin. Pozostałe metale były również często bardziej gromadzone w korzeniach w stosunku do nadziemnych części roślin, ale w mniejszych proporcjach.

DYSKUSJA

Dotychczasowe doświadczenia wazonowe i polowe z zastosowaniem odpadów flotacyjnych na glebach lekkich wykazywały korzystne od-

działywanie na wysokość plonów [7, 8, 9, 15, 17, 21]. Wpływ ten można wiązać zarówno z obecnością węglanów wapnia i magnezu, jak miedzi. Interpretacja jednak wyników tych doświadczeń nie jest jednoznaczna, zwłaszcza w zakresie znaczenia miedzi wprowadzanej do gleby łącznie z odpadami flotacyjnymi. Dla przykładu, Droese i in. [7, 8] oraz Fabijański i in. [9] zakwalifikowali odpady ZG Lubin, Lena i Konrad do grupy surowców odpadowych wzbogacających gleby w mikroelementy, stwierdzając jednocześnie, że tylko zawartość miedzi w glebie zwiększała się w sposób istotny pod wpływem odpadów ZG Lubin [7]. Natomiast w doświadczeniu Kótera i Chodania [19] nie zaznaczył się wzrost zawartości miedzi, cynku ani manganu w gorczycy pod wpływem dodatku odpadów ZG Lena do gleby.

Dobrzański i in. [6] oraz Sytek i Fabijański [24] potwierdzają także korzystne działanie odpadów flotacyjnych ZG Lena na fizyczne i chemiczne właściwości gleb piaskowych, przy czym ostatni autorzy stwierdzają, że dawki od 15 do 30 t/ha są wystarczające do podniesienia plonu roślin. Kobus i Gonetowa [16] doszli, w oparciu o przegląd literatury krajowej, do podobnego wniosku na temat stosowania odpadów poflotacyjnych, proponowanych w ilości od 40 do 75 t/ha.

W niektórych publikacjach wymienia się dodatkowo korzystne działanie odpadów flotacyjnych na mechaniczny skład gleb [20], co tłumaczy się wprowadzaniem minerałów ilastych, a szczególnie illitu [19]. Jednakże identyfikacja składu mineralnego wydzielonych frakcji obu odpadów, podobnie jak i badania odpadów flotacyjnych kopalni miedzi (brak bliższych danych) wykonane przez Bogdę i innych [4], wykazały występowanie minerałów łuszczykowych (prawdopodobnie illitu) jedynie w najdrobniejszych frakcjach reprezentowanych nielicznie oraz nieznaczne ilości kaolinitu i to tylko w odpadzie z ZG Lubin. Dominacja kwarcu i dolomitu rozdrobnionych w procesie mielenia rudy przed flotacją [10] nie zapewnia długotrwałych zmian w glebie, jakie zachodzą pod wpływem wprowadzania minerałów ilastych.

Wyniki opisanego doświadczenia wykazały, że wszystkie rośliny pobierały z odpadów flotacyjnych głównie miedź i ołów (tab. 5). Największa koncentracja miedzi nastąpiła w szpinaku, rzodkiewce, mniszku i kukurydzy rosnących na odpadach Lubin. Średnia zawartość miedzi w nadziemnych częściach szpinaku i rzodkiewki przekraczała 100 ppm, a w korzeniach wynosiła od 756 do 2617 ppm. Również akumulacja ołowiu w korzeniach tych roślin, wynosząca średnio 232 ppm, przekraczała znacznie średnią zawartość tego metalu w liściach (24 ppm). Tak wysokie stężenia miedzi i ołowiu stwierdzono dotychczas tylko w roślinach z terenów skażonych odpadami górniczymi [1, 2, 5]. Są to ilości uważane za toksyczne dla organizmów zwierzęcych. Niektóre rośliny pobierały również więcej manganu w porównaniu z seriami kontrolnymi, w mniejszych jednak proporcjach niż miedzi i ołowiu (tab. 6).

Zawartość pozostałych metali, a mianowicie żelaza, cynku i kadmu, nie wzrastała wyraźnie w roślinach doświadczalnych w porównaniu z kontrolnymi. Średnie wartości wskaźników akumulacji tych pierwiastków (tab. 6) wskazują, że jedynie niektóre rośliny odznaczają się zwiększoną zdolnością ich pobierania. Cynk natomiast występował z reguły w mniejszych ilościach w porównaniu z roślinami kontrolnymi, co wskazuje zarówno na duże zanieczyszczenie szklarni pyłami zawierającymi cynk (przypuszczalnie wpływ farb cynkowych), jak i na ograniczone pobieranie tego pierwiastka przez rośliny z odpadów flotacyjnych. Zjawisko to może wiązać się z niską zawartością cynku w odpadach (77—80 ppm), jak również ze słabym jego pobieraniem przez rośliny w środowisku alkalicznym oraz z antagonistycznym wpływem koncentracji miedzi.

Mimo że całkowita zawartość miedzi i manganu jest większa w odpadach Polkowice (tab. 2), to rośliny pobierały na ogół więcej tych pierwiastków z odpadów Lubin (tab. 5). Spowodowane jest to mniejszą rozpuszczalnością obu pierwiastków w odpadach Polkowice, którą ogranicza jeszcze podwyższona zawartość kalcytu i dolomitu.

Berrow i Webber [3] uważają, że wprowadzanie do gleb większych ilości odpadów o dużej zawartości mikroelementów podnosi znacznie ich zawartość w powierzchniowej warstwie gleby, co może wpłynąć na zmiany chemicznego składu roślin. Przy proponowanej przez niektórych autorów [7, 8, 15, 21] dawce odpadów flotacyjnych 60 t/ha wprowadzi się następujące ilości metali w kg/ha (przeliczenie dla odpadu Polkowice): Mn — 122, Cu — 118, Pb — 9,2, Zn — 4,6, Ni — 3,4. Spowoduje to wzrost stężenia poszczególnych pierwiastków w ornej warstwie gleb o następujące wartości (w ppm): Mn — 40, Cu — 39, Pb — 3, Zn — 1,5, Ni — 1,1.

Wpływ odpadów flotacyjnych na biologiczną aktywność gleb jest niekorzystny, powodując przewagę promieniowców i grzybów, a ograniczając ilość i aktywność azotobaktera [17]. Takie działanie odpadów flotacyjnych należy wiązać przypuszczalnie z hamującym wpływem nadmiernych stężeń metali ciężkich na metaboliczne procesy drobnoustrojów.

PODSUMOWANIE

Podstawowy skład chemiczny oraz mineralny odpadów flotacyjnych przemysłu miedziowego jest uwarunkowany rodzajem skały rudonośnej i reprezentuje rozdrobniony piaskowiec (ZG Lubin) oraz wapień dolomityczny (ZG Polkowice). Odpady te zawierają podwyższone ilości Cu, Mn, Ni i Pb w porównaniu do przeciętnej ich zawartości w glebach lekkich. Duża część miedzi jest łatwo rozpuszczalna w rozcieńczonym kwasie solnym.

Udział minerałów ilastych w odpadach flotacyjnych jest nieznaczący. W drobnych frakcjach odpadu Lubin występują koalityt i illit, a w odpadzie Polkowice tylko illit.

Na ogół wszystkie rośliny rosnące na odpadach flotacyjnych wykazują wysokie stężenia miedzi oraz ołowiu. Współczynnik akumulacji metali ciężkich w roślinach w odniesieniu do wartości kontrolnych wynosi średnio: dla Cu — 8,8 a dla Pb — 4,3. Oba pierwiastki podlegają znacznej koncentracji w korzeniach, w których wartość współczynnika akumulacji wynosi dla Cu — 84, a dla Pb — 26. Intensywność pobierania tych pierwiastków przez poszczególne gatunki roślin jest zróżnicowana. Największa ich akumulacja (szczególnie Cu i Pb) wystąpiła w szpinaku, rzodkiewce, kukurydzy i mniszku. Pozostałe pierwiastki śladowe i żelazo nie były pobierane przez rośliny w wyraźnie podwyższonych ilościach.

Odpady ZG Polkowice zawierają około 32% sumy CaO i MgO, a odpady ZG Lubin 14% (tab. 1) i nie będą zalecane dla rolnictwa jako materiał służący do odkwaszania gleb ze względu na duży koszt transportu. Natomiast przy lokalnym stosowaniu tych odpadów należy brać pod uwagę duże ilości manganu i miedzi wprowadzanych dodatkowo do gleb oraz zwiększanie w nich zawartości ołowiu.

*

Autorka serdecznie dziękuje doktorowi M. Stępniewskiemu za wykonanie pomiarów na dyfraktometrze rentgenowskim, a wszystkim pracownikom Laboratorium Mikroelementów IUNG w Puławach za wykonane prace analityczne oraz za prowadzenie uciążliwego doświadczenia.

Praca została wykonana w ramach realizacji tematu 09.1.9.04.07. oraz była częściowo finansowana przez Ministerstwo Rolnictwa USA w ramach umowy polsko-amerykańskiej (FG—Po—302).

LITERATURA

- [1] Allaway B. J., Davies B. E.: Trace element content of soil affected by base metal mining in Wales. *Geoderma* 5, 1971, 197—208.
- [2] Allaway B. J., Davies B. E.: Heavy metal content of plants growing on soils contaminated by lead mining. *J. Agric. Sci. Camb.* 76, 1971, 321—323.
- [3] Berrow M. L., Webber J.: Trace elements in sewage sludges. *J. Sci. Fd. Agric.* 23, 1972, 93—100.
- [4] Bogda A., Chodak T., Drozd J., Kollender-Szych A., Kowaliński S., Laskowski S., Szerszeń L.: Wstępne badania nad przydatnością rolniczą odpadów poflotacyjnych z kopalni miedzi LGOM. Kom. IV Zjazd Nauk. PTG — Ochrona Środowiska Glebowego, 1972, s. 44—53.
- [5] Davies B. E., Roberts L. J.: Heavy metals in soils and radish in a mineralised limestone area of Wales. *Sci. Total Environ.* 4, 1975, 56—72.
- [6] Dobrzański B., Gastoł J., Sytek J.: Ocena przydatności rolniczej

- surowców odpadowych z przemysłu i kopalnictwa. *Rocz. Nauk rol.* 1972. Ser. A, 98, 143—173.
- [7] Droese H., Fabijański J., Radecki A., Śmierchalski L., Zimniak Z.: Wpływ stosowania różnych odpadków kopalnianych i przemysłowych na właściwości i produktywność gleb lekkich. *Cz. III. Rocz. glebozn.* 23, 1972, 101—122.
- [8] Droese H., Gastoł J., Trzecki S.: Wpływ stosowania różnych odpadów kopalnianych i przemysłowych na właściwości i produktywność gleb lekkich. *Cz. I. Rocz. glebozn.* 21, 1970, 279—296.
- [9] Fabijański J., Gastoł J., Radecki A., Trzecki S., Zimniak Z.: Wpływ stosowania różnych odpadów kopalnianych i przemysłowych na właściwości i produktywność gleb lekkich. *Cz. II. Rocz. glebozn.* 21, 1970, 297—319.
- [10] Greszta J., Morawski S.: Rekultywacja nieużytków poprzemysłowych. 1972, s. 263.
- [11] Juste C.: Actions toxiques des oligo-elements. *Ann. Agron.* 21, 1970, 549—571.
- [12] Kabata-Pendias A., Piotrowska M.: Metale ciężkie w preparatach i nawozach stosowanych w rolnictwie. *Post. Nauk rol.* 1972, 2, 13—29.
- [13] Kabata-Pendias A., Pendias H.: Szkodliwość nadmiernego stężenia metali ciężkich w środowisku biologicznym. *Z. probl. Post. Nauk rol.* 1973, 145, 63—78.
- [14] Kabata-Pendias A., Wiącek K.: Effect of high concentration of copper on its accumulation by grass. *Trans. 10 Int. Congress Soil Sci. Moskwa 1974*, t. 4, 185—193.
- [15] Kęsik T., Kuś J., Nawrocki S.: Wstępne badania możliwości zastosowania odpadów kopalnianych i przemysłowych do użyźniania gleb piaszczystych. *Cz. III. Ann. UMCS Sec. E 28/29*, 1974, 17—28.
- [16] Kobus J., Gonetowa I.: Możliwości wykorzystania w rolnictwie odpadów pokopalnianych, przemysłowych i gnojowicy. 1975, maszynopis.
- [17] Kobus J., Kabata-Pendias A.: Effect of heavy metals on biological activity of soil and their accumulation by plants. *Ith Session of Soil Biology, Keszthely 1975*.
- [18] Koter M., Chodań J.: Wpływ osadów poflotacyjnych przemysłu metali nieżelaznych na plon gorczycy. *Rocz. Nauk rol. Ser. 3* 82, 1961, 489—500.
- [19] Mazij S.: Rolnicze wykorzystanie osadów poflotacyjnych. *Gosp. wodna* 24, 1964, 419—421.
- [20] Naporowski Z., Kędzierski G.: Sposoby utylizacji odpadów z flotacji rud miedzi na tle realizacji dotychczasowych doświadczeń. *Cuprum* 1973, 4, 87—97.
- [21] Nawrocki S., Kęsik T.: Wstępne badania możliwości zastosowania odpadów kopalnianych i przemysłowych do użyźniania gleb lekkich. *Cz. I. Ann. UMCS Sec. E 24*, 1969, 135—153.
- [22] Polański A. K.: *Geochemia i surowce mineralne*. Warszawa 1975, s. 400.
- [23] Spektrometryczne metody oznaczania zawartości w glebach i roślinach następujących pierwiastków: As, B, Cd, Co, Cr, Cu, F, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, S, Se, Zn. *Praca zbiorowa*, 1974, maszynopis.
- [24] Sytek J., Fabiański J.: Wpływ nawożenia odpadami z przemysłu i kopalnictwa na produktywność piasków. *Kom. IV Zjazd Nauk. PTG. Ochrona Środow. Glebowego* 1972, 54—63.

А. Кабата-Пендиас

**ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В РАСТЕНИЯХ ВЫРАСТАЮЩИХ
НА ФЛОТАЦИОННЫХ ОТХОДАХ МЕДНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

Институт агротехники, удобрения и почвоведения в Пулавах

Резюме

Испытывались изменения в химическом составе 8 видов растений вырастающих на отходах после флотации медной руды. Так содержание макроэлементов, как и микроэлементов оказалось в общем сходно в растениях из разных вариантов опыта с применением двух отходов. Все растения содержали повышенное количество Cu и Pb. Обнаружились существенные различия в усвоении некоторых тяжелых металлов отдельными видами растений. Содержание Cu в надземной части растений составляло от 15 ppm (конские бобы) по 136 ppm (шпинат), содержание Pb — от 3 ppm (конские бобы) по 27 ppm (шпинат). Наибольшая концентрация этих элементов была обнаружена в корнях шпината и редиса (максимально 2617 ppm Cu и 472 ppm Pb).

Коэффициент аккумуляции составил в среднем для всех растений в сопоставлении с контрольными величинами для Cu — 8,8, для Pb — 4,3.

В виду низкого содержания суммы MgO и CaO и ничтожных количеств глинистых минералов флотационные отходы из заводов Любин и Польковице не составляют ценного материала для удобрения легких почв. Рекомендованное внесение этих отходов в высоких дозах будет способствовать сильному повышению содержания Cu (nr при дозе 60 т на га отходов „Польковице“ будет внесено 118 кг Cu что повысит количество Cu в поверхностном горизонте почвы на 39 ppm).

Частое внесение в почву больших количеств Cu и Pb в виде флотационных отходов неблагоприятно повлияет на равновесие химического состава почв а косвенным образом и растений.

A. KABATA-PENDIAS

**ACCUMULATION OF HEAVY METALS BY PLANTS GROWN
ON GANGUE SLURRIE OF A COPPER MINE¹**

Institute of Soil Science and Cultivation of Plants in Puławy

Summary

Changes in chemical composition of eight plants grown on gangue slurries from the flotation of copper ore were investigated in a pot experiment. The content of both major and minor elements was rather uniform in plants grown on two kinds of the flotation wastes with various pretreatment. However, differences were observed between plants especially as concern the uptake of heavy metals, mainly of Cu and Pb. Plants from all treatments had a higher concentration of Cu and Pb. The Cu content in tops of plants varied from 15 ppm (horse bean) to 136 ppm (spinach), while the Pb content — from 3 ppm to 27 ppm, respectively. The highest accumulation of those metals observed in roots of spinach and radish

¹ Work supported financially by the Grant No. FG—PO—302 from the US Department of Agriculture.

(with edible parts) was 2617 ppm Cu and 472 ppm Pb. The accumulation index of heavy metals, calculated in relation to control values, was for Cu—8.8 and for Pb—4.3.

The gangue slurries had a relatively low content of MgO and CaO as well as of clay minerals, and therefore, they were not suitable for soil improvement. An utilization of the flotation wastes from a copper mine for soil liming should not be recommended mainly because of secondary effects in increase to the Cu and Pb content in soils.

*Prof. dr Alina Kabata-Pendias
Instytut Uprawy, Nawożenia
i Gleboznawstwa
Puławy, Osada Pałacowa*