

Strona czasopisma: <http://analit.agh.edu.pl/>

Ocena zawartości żelaza w próbkach gleby i roślin z obszaru dawnej kopalni rud tego metalu

Assessment of iron concentration in soil and plant samples from the area of the former ore mine of this metal

Karolina Kwiecień, Anna Pietryka, Anna Szczerbińska, Ewelina Torba

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

ABSTRAKT: W niniejszej pracy dokonano oceny stężenia żelaza w próbkach wody, gleby i roślin z nieistniejącej już kopalni rud tego metalu. Celem badań było sprawdzenie, jak duży wpływ miała obecność byłej kopalni na stężenie żelaza w środowisku – wodzie, glebie i roślinach. W pracy umieszczono informacje na temat historii tego miejsca, krótką charakterystykę żelaza i jego znaczenie w przyrodzie. Pomiarów zostały wykonane za pomocą spektrofotometrii UV-VIS. Otrzymane stężenia zostały porównane z wartościami znajdującymi się w normach.

ABSTRACT: This study assesses the iron concentration of water, soil and plant samples from the now non-existent ores mine of this metal. The aim of the study was to check how much the presence of the former Mine's area has an impact on the concentration of iron in the environment - water, soil and plants. The paper contains information on the history of this place, a brief description of iron and its importance in nature. Measurements were made using UV-VIS spectrophotometry. The concentrations obtained were compared with the values found in the up-to-date norms.

Słowa kluczowe: żelazo, spektrofotometria UV-VIS, kopalnia rudy żelaza.

1. Wstęp

Rozwój górnictwa rud metali na terenie Olkusza i jego okolic był podzielony na kilka etapów. Do najstarszej formy działalności wydobywczej można zaliczyć pozyskanie żelaza, ołowiu i srebra. W niniejszej pracy uwaga zostanie skupiona na rudzie żelaza, którą w początkowych latach wydobywano z płytko zalegających złóż wietrzeniowych. Występowanie skupisk rud było związane z rozszerzeniem wietrzenia ankerytowych dolomitów kruszonośnych. Stanowiły one ważny element wypełnień systemów krasowych, rozbudowanych w płytko zalegających węglanowych skałach [1].

W XIX i na początku XX wieku na obszarach przynależnych do majątku w Kluczach wydobywano rudę żelaza [2]. Poniżej zostanie opisana historia kopalni w Jaroszowcu.

Kopalnia rudy żelaza znajdowała się w miejscowości Jaroszowiec w województwie małopolskim w powiecie olkuskim, w gminie Klucze. Była położona na południowej stronie zabudowanego obszaru Jaroszowca, u północnych podnóży wzniesienia Nad Kopalnią. Powstała ona na początku lat 80. XIX wieku. Wydobywano tu metodą odkrywkową rudę żelaza (limonit i piryty) oraz wapień. Czynna była także druga kopalnia limonitu i piryty „Jaroszowiec”. W 1894 roku została wybudowana cementownia, w której produkowano wysokiej jakości cement. Niestety w 1941 roku, z powodu przestarzałej technologii wytwarzania, zakład został zlikwidowany. W 1962 roku na terenie byłej Cementowni „Klucze” powstała Huta Szkła Walcowanego „Jaroszowiec” i zakład „Szkłobudowa”. Zostały tam wykorzystane istniejące zabudowania byłej cementowni. Ślady pozostałości po dawnych wyrobiskach kopalnianych są widoczne na powierzchni ziemi. Są to hałdy poeksploatacyjne, które zaczęły porastać roślinnością. Nadleśnictwo Olkusz dokonało zalesienia tego terenu [3]. Na terenach leśnych Jaroszowca dominują gleby bielcowe wykształcone z piasków. Na glebach tych występują zbiorowiska borów i borów mieszanych. Na skałach wapiennych natomiast wykształciły się rędziny i gleby brunatne będące siedliskami lasów mieszanych [4].

Żelazo jest to pierwiastek o liczbie atomowej 26, metal z VIII grupy, leżący w 4 okresie układu okresowego pierwiastków. W związkach chemicznych przyjmuje stopnie utlenienia II lub III. Czyste żelazo jest lśnącym, srebrzystym, twardym i trudnotopliwym metalem, który ulega pasywacji. Utlenia się na wolnym powietrzu, tworząc uwodnione tlenki żelaza zwane rdzą. W wodach podziemnych występuje w postaci jonów. Główne ilości żelaza spotyka się w postaci dwuwęglanu żelaza [4].

Jest pierwiastkiem niezbędnym do życia dla prawie wszystkich organizmów żywych – drobnoustrojów, roślin i zwierząt, w tym człowieka. Pomimo rozpowszechnienia na Ziemi, żelazo należy do mikroelementów – występuje w niewielkich ilościach w składzie organizmów. Znajduje się w grupach prostetycznych wielu ważnych białek: hemoglobinie, mioglobinie w tym też w centrach aktywnych licznych enzymów takich jak: katalaza, peroksydazy oraz cytochromy.

Żelazo naturalnie występuje w wodach powierzchniowych i głębinowych w zależności od składu mineralnego podłoża. Stanowi ono główne zanieczyszczenie wody przeznaczonej do spożycia. Całkowita ilość żelaza w wodzie użytkowej według obowiązującej normy wynosi 0.2 mg/l (200 µg/l). Według Głównego Inspektoratu Sanitarnego około 70% surowych wód w wodach podziemnych przewyższa to stężenie. Woda posiadająca zwiększoną zawartość żelaza ma zmienioną barwę i mętność, a także przykry zapach i smak [5].

Żelazo występuje w glebach w dużych ilościach. Uwodnione tlenki tego pierwiastka zwiększają zwięźłość gleby. Związki żelaza (III) nadają glebie barwę żółtą, brunatną lub czerwoną, a związki żelaza (II) - barwę szarozielonkawą. W podłożu tworzy następujące związki: tlenki, wodorotlenki, krzemiany, węglany oraz siarczany [6]. Minerale żelaza charakteryzują się dużą pojemnością sorpcyjną, przede wszystkim w stosunku do innych metali ciężkich. W rzeczywistych roztworach glebowych średnie stężenie żelaza wynosi 463 ppm [7].

Zawartość żelaza w roślinach zależy w dużej mierze od warunków siedliska glebowego, właściwości odmianowych oraz gatunkowych, a także ich stadium rozwojowego. Metal ten jest pobierany przez korzenie w postaci jonowej i związków chelatowych. Ze związkami organicznymi tworzy połączenia niezbędne do prawidłowego metabolizmu roślin. Żelazo ma duże znaczenie w syntezie chlorofilu- metabolizmie RNA. Zakres stężeń żelaza w mchu w Polsce mieści się w zakresie 890 - 1850 ppm [7].

Niniejszy artykuł ma na celu zbadanie zawartości żelaza w glebie, roślinach i wodzie na terenach byłej kopalni tego metalu. Do oznaczenia tego pierwiastka użyto jednej z najstarszych metod instrumentalnych- spektrofotometrii UV-VIS. Wykorzystywany obszar widma promieniowania elektromagnetycznego mieści się w przedziale 200-780 nm. Przejścia elektronów ze stanów podstawowych, o niższej energii na wyższe poziomy energetyczne spowodowane są absorpcją promieniowania elektromagnetycznego. Analiza ilościowa spektrofotometrii UV-VIS wyznaczana jest za pomocą pomiaru absorbancji A badanego roztworu przy danej długości fali λ i zastosowaniu prawa Lamberta- Beera [8].

2. Część doświadczalna

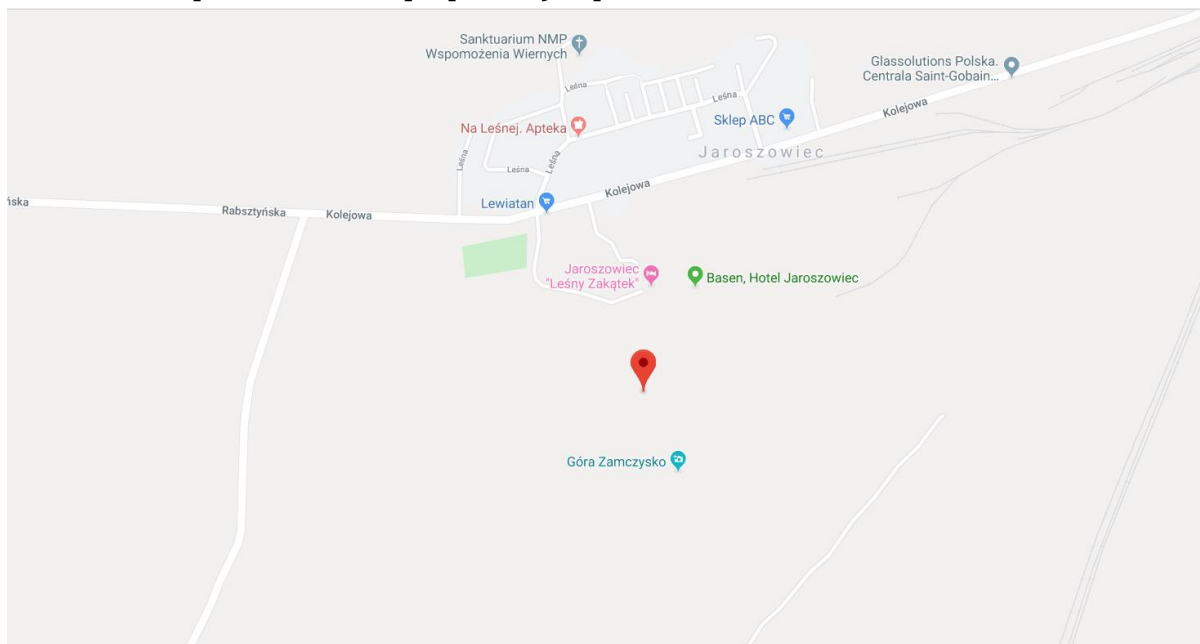
2.1. Pobranie próbek

Próbki pobrano z terenu byłej kopalni rudy żelaza i cementowni „Klucze”, której lokalizację przedstawiono poniżej (**Rysunek 1**). Współrzędne geograficzne miejsca pobrania próbek to: 50°19'57.0" N oraz 19°35'56.0" E. Na terenie wyrobiska znajduje się niewielkie zagłębienie terenu wypełnione wodą (**Rysunek 2**). Za pomocą czerpaka pobrano wodę z głębokości kilku centymetrów od lustra wody oraz wodę z dna zbiornika wraz z niewielką ilością osadu dennego (**Rysunek 3**) do polipropylenowych pojemników.

Glebę pobrano za pomocą łopaty w miejscu zagłębienia terenu oraz z hałdy z głębokości około 10-15 cm, a próbki umieszczono w foliowych torebkach strunowych (**Rysunek 4 i 5**). Mech został pobrany

do foliowych torebek również z zagłębienia kopalni oraz z hałdy. Jego fotografie przedstawiają **Rysunki 6 i 7**. Próbkę wody przechowywano do czasu pomiarów w lodówce, natomiast próbki gleby i mchu wysuszono w suszarce laboratoryjnej.

W **Tabeli 1** przedstawiono opis pobranych próbek.



Rysunek 1. Lokalizacja miejsca poboru próbek.



Rysunek 1. Zagłębienie terenu wypełnione wodą na terenie byłej kopalni.



Rysunek 2. Pobieranie próbek wody.



Rysunek 3. Punkt poboru próbki gleby z zagłębienia dawnej kopalni.



Rysunek 5. Punkt poboru gleby z hałdy dawnej kopalni.



Rysunek 4. Mech pobrany z hałdy byłej kopalni.



Rysunek 6. Mech pobrany z zagłębienia dawnej kopalni.

Tabela 1. Opis pobranych próbek

Lp.	Rodzaj próbki	Data i godzina poboru	Osoba pobierająca	Miejsce poboru
1	woda	15.10.2019r. 9:23	mgr inż. Radosław Porada	wierzchnia warstwa zbiornika wodnego na terenie dawnej kopalni
2	woda	15.10.2019r. 9:24	mgr inż. Radosław Porada	dno zbiornika wodnego na terenie dawnej kopalni
3	gleba	15.10.2019r. 9:32	mgr inż. Szymon Wójcik	zagłębienie dawnej kopalni
4	gleba	15.10.2019r. 9:35	mgr inż. Szymon Wójcik	Hałda
5	mech	15.10.2019r. 9:37	Anna Szczerbińska	Hałda
6	mech	15.10.2019r. 9:40	Ewelina Torba	zagłębienie dawnej kopalni

2.2. Przygotowanie próbek

2.2.1. Mineralizacja mchu

Wykorzystany sprzęt laboratoryjny :

- moździerz agatowy,
- mineralizator MULTIWAVE 3000 ANTON PAAR,
- waga analityczna,
- podstawowy sprzęt laboratoryjny.

Wykorzystane odczynniki:

- perhydrol (suprapur merck),
- kwas azotowy(V) 65% (suprapur merck).

Wszystkie pobrane próbki mchów zostały wysuszone, a następnie oddzielono ich zielone części od niezielonych (**Rysunek 8 i 9**). W celu ujednoczenia próbek rozcierano je w moździerzu agatowym. Odważono po 0.5g każdej z nich do naczyń teflonowych i dodano po 2ml perhydrolu oraz 6ml kwasu azotowego (V) (**Rysunek 10**). Przygotowane próbki umieszczono w mineralizatorze MULTIWAVE 3000 ANTON PAAR (**Rysunek 11**).



Rysunek 8. Oddzielone części zielone od niezielonych z próbki mchu pobranej z zagłębienia dawnej kopalni.



Rysunek 9. Oddzielone części zielone od niezielonych z próbki mchu pobranego z hałdy.



Rysunek 10. Przygotowanie próbek mchu do mineralizacji.



Rysunek 11. Mineralizator MULTIWAVE 3000 ANTON PAA

2.2.2. Ekstrakcja sekwencyjna gleby

Wykorzystany sprzęt laboratoryjny:

- kolby stożkowe 250 ml,
- waga analityczna,
- wirówka MPW-6,
- pojemniki plastikowe,
- wytrząsarka laboratory shaker type 358 S,
- pipeta.

Wykorzystane odczynniki:

- 0, 11 M kwas octowy,
- woda redestylowana,
- 0.5 M chlorowodorek hydroksyaminy.

Pobrane próbki gleby wysuszone, a następnie przesiano przez sita (**Rysunek 12**), w celu oddzielenia zanieczyszczeń. Odważono po 1g każdej próbki gleby do kolb stożkowych, po czym do każdej z nich dodano po 40 ml kwasu octowego i umieszczono je na wytrząsarce (**Rysunek 14**). Po upływie 10 minut roztwory przeniesiono do wirówki (5 min) (**Rysunek 13**). Otrzymane nadsącza zebrano do uprzednio opisanych plastikowych pojemników (ekstrakty A). Do pozostałych osadów dodano po 20ml wody redestylowanej i przeniesiono do kolb stożkowych, które następnie umieszczono na wytrząsarce. Po upływie 2 minut, roztwory przeniesiono do wirówki (5 min.). Po usunięciu wody dodano do każdej z próbek po 40 ml chlorowodoru hydroksyaminy i umieszczono na wytrząsarce (10 min.). Po kolejnym wywirowaniu próbek (5 min.) otrzymane nadsącza zebrano do uprzednio opisanych plastikowych pojemników (ekstrakty B).



Rysunek 12. Przesiewanie gleb przez sito.



Rysunek 13. Wirówka MPW-6.



Rysunek 14. Wytrząsarka laboratory shaker type 358 S.

2.2.3. *Próbki wody*

W celu przygotowania próbek wody do pomiarów, przesączono ją na lejku z sączkiem. Następnie przeniesiono do uprzednio podpisanych plastikowych pojemników.

2.3. Oznaczanie Fe^{3+} metodą spektrofotometrii UV-VIS.

Wykorzystany sprzęt laboratoryjny :

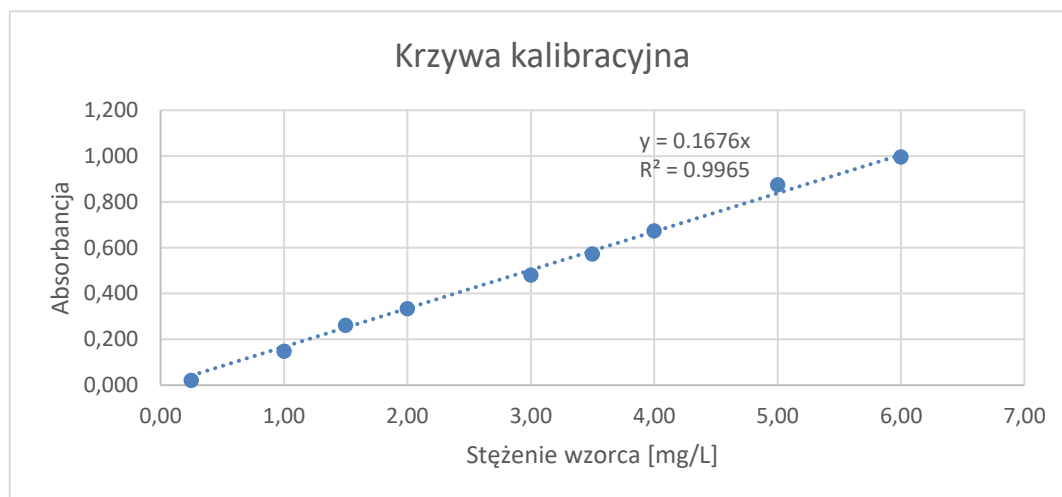
- Spektrofotometr UV-VIS PerkinElmer Lambda XLS,
- Kuwety pomiarowe,
- Kolby miarowe o pojemności 50 mL, 25 mL,
- Pipeta automatyczna Eppendorf 0.5-5.0 mL,
- Zlewki o różnych pojemnościach,
- Wkraplacz.

Wykorzystane odczynniki:

- wzorzec Fe^{3+} 0.1M,
- kwas 5-sulfosalicylowy 10% $C_7H_6O_6S \cdot 2H_2O$,
- Amoniak 1:1 NH_4OH ,
- Woda destylowana.

2.3.1. Sporządzenie roztworów wzorcowych i krzywej kalibracyjnej.

Do dziewięciu kolb miarowych o pojemności 50 mL dodano kolejno: 0.125; 0.5; 0.75; 1.0; 1.5; 1.75; 2.0; 2.5; 3.0 mL roztworu wzorcowego Fe^{3+} 0.1M oraz po 5.0 mL roztworu kwasu 5-sulfosalicylowego. Do otrzymanych roztworów wkraplano roztwór amoniaku aż do zmiany zabarwienia z fioletowego na ceglastoczerwone. Następnie dodano 5.0 mL roztworu amoniaku i dopełniono kolby wodą destylowaną do kreski. Roztwory wymieszano i zmierzono ich absorbancję przy długości fali 425 nm, stosując jako tło wodę destylowaną. Na podstawie otrzymanych wyników sporządzono krzywą kalibracyjną przedstawioną na **Rysunku 15**.



Rysunek 15. Krzywa kalibracyjna.

2.3.2. Sporządzenie roztworów próbek, pomiary absorbancji i wyznaczenie stężenia Fe^{3+}

Do kolb miarowych o pojemności 25 mL przeniesiono badane próbki w objętościach zgodnych z danymi przedstawionymi w **Tabeli 2**. Następnie dodano po 2.5 mL roztworu kwasu 5-sulfosalicylowego oraz amoniaku i dopełniono kolby wodą destylowaną do kreski. Roztwory

wymieszano i zmierzono ich absorbancję przy długości fali 425 nm, stosując jako tło wodę destylowaną. Wyniki pomiarów zebrano w **Tabeli 2**.

Tabela 2. Wyniki pomiarów.

Nazwa próbki	Objętość próbki [ml]	Masa próbki [g]	Absorbancja		
			A ₁	A ₂	A ₃
Ślepa próba 1	-	-	0.027	0.022	0.031
Ślepa próba 2	-	-	0.042	0.042	0.051
gleba hałda A*	5.00	1.020	0.048	0.049	0.048
gleba zagłębienie A*	15.00	1.020	0.105	0.101	0.109
gleba hałda B*	10.00	1.020	0.434	0.433	0.430
gleba zagłębienie B*	1.00	1.020	0.329	0.330	0.325
mech zielony hałda	0.50	0.507	0.414	0.416	0.414
mech zielony zagłębienie	0.25	0.522	0.106	0.111	0.104
mech suchy hałda	0.10	0.521	0.274	0.279	0.286
mech suchy zagłębienie	0.25	0.500	0.185	0.192	0.187
woda powierzchnia	20.00	20.000	0.058	0.065	0.056
woda dno	20.00	20.000	0.103	0.115	0.114

*A-ekstrakt A, B-ekstrakt B, Ślepa próba 1- ślepa próba dla ekstraktów gleby A, Ślepa próba 2- ślepa próba dla ekstraktów gleby B.

Korzystając z równania krzywej kalibracyjnej $y = 0.1676x$ wyznaczono stężenie Fe^{3+} w badanych próbkach (**Tabela 3**).

Tabela 3. Stężenie żelaza w badanych próbkach [mg/L].

Nazwa próbki	Stężenie żelaza [mg/L]
ślepa próba 1	0.16 ± 0.03
ślepa próba 2	0.27 ± 0.03
gleba hałda A	0.13 ± 0.02
gleba zagłębienie A	0.47 ± 0.00
gleba hałda B	2.3 ± 0.0
gleba zagłębienie B	1.7 ± 0.0
mech zielony hałda	2.5 ± 0.0
mech zielony zagłębienie	0.64 ± 0.02
mech suchy hałda	1.7 ± 0.0
mech suchy zagłębienie	1.1 ± 0.0
woda powierzchnia	0.36 ± 0.03
woda dno	0.66 ± 0.04

Obliczono stężenie Fe^{3+} po uwzględnieniu rozcieńczeń próbek oraz stężenie w przeliczeniu na 1 g próbki (**Tabela 4**).

Tabela 4. Rzeczywiste stężenie żelaza w badanych próbkach.

Nazwa próbki	Stężenie żelaza [mg/L]	Stężenie żelaza [mg/g]
ślepa próba 1	-	-
ślepa próba 2	-	-
gleba hałda A	0.65 ± 0.12	0.03 ± 0.00
gleba zagłębienie A	0.78 ± 0.01	0.03 ± 0.00
gleba hałda B	5.8 ± 0.1	0.23 ± 0.00
gleba zagłębienie B	42.2 ± 0.4	1.7 ± 0.0
mech zielony hałda	123.7 ± 0.3	9.8 ± 0.0
mech zielony zagłębienie	63.8 ± 2.2	4.9 ± 0.2
mech suchy hałda	417.2 ± 9.0	32.1 ± 0.7
mech suchy zagłębienie	112.2 ± 2.2	9.0 ± 0.2
woda powierzchnia	0.45 ± 0.04	0.001 ± 0.000
woda dno	0.83 ± 0.05	0.002 ± 0.000

3. Dyskusja i wnioski

Za pomocą metody spektrofotometrii UV-VIS wyznaczono zawartości jonów żelaza(III) znajdujące się w próbkach wody, gleby i mchu. Uzyskane wyniki zostały porównane z wartościami z norm oraz literatury. Na ich podstawie można stwierdzić, że próbki wody pobrane zarówno z powierzchni jak i z dna zbiornika wodnego przekraczają dopuszczalne stężenie zawartości żelaza (Fe^{2+} i Fe^{3+}) w wodzie, które wynosi 0.2 mg/l. Woda z głębokości kilku centymetrów od lustra wody przekroczyła normę dwukrotnie natomiast z dna aż czterokrotnie.

Wyznaczony zakres stężenia żelaza dla mchu w Polsce mieści się w zakresie 0.89-1.85 mg/g. Analizując stężenia jonów żelaza w próbkach roślinnych, można stwierdzić, że nie mieszczą się one z wartościami podanymi w literaturze. To właśnie w tych próbkach normy zostały przekroczone największą ilość razy. Warto wspomnieć, że wysokie stężenia jonów żelaza, wykorzystuje się w herbicydach do zwalczania mchów oraz powoduje ich brązowienie. Porównując wartość literaturową dla próbek gleby równą 0.463 mg/g, dla jednej z nich została ona przekroczona. Jest nią gleba pobrana z zagłębienia terenu. Pozostałe próbki charakteryzują się mniejszą wartością stężenia żelaza niż przewiduje to dopuszczalna wartość podana w bibliografii.

Można stwierdzić, że teren, na którym zostały przeprowadzone badania jest w dalszym ciągu bogaty w rudy żelaza. Z przeprowadzonych badań wynika, że stężenia jonów tego metalu są większe w mchu niż w pozostałych próbkach. Różnica otrzymanych stężeń w przypadku próbek roślinnych wynika z ich położenia. Na hałdzie zawartość jonów żelaza jest wyższa. Zanieczyszczona woda ze względu na prawie czterokrotne przekroczenie norm nie jest zalecana do spożycia.

Literatura:

- [1] J. Cabała, K. Sutkowska „Wpływ dawnej eksploatacji i przeróbki rud Zn-Pb na skład mineralny gleb industrialnych, rejon Olkusza i Jaworzna”, Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej Nr 32, 2006
- [2] <http://www.kulturawlesie.pl/2016/11/17/nadlesnictwo-olkusz-zabytki-techniki/>
- [3] https://pl.wikipedia.org/wiki/Kopalnia_rudy_żelaza_i_cementownia_„Kłucze”
- [4] <http://chemfan.pg.gda.pl/UOP/pierwias/zelazo.htm>

- [5] <https://gis.gov.pl/wp-content/uploads/2018/04/Żelazo-w-wodzie-przeznaczonej-do-spożycia-przez-ludzi.pdf>
- [6] Załącznik Nr 3 do Uchwały Nr XXX/226/09 Rady Gminy Klucze z dnia 29.01.2009r. „Plan odnowy miejscowości Jaroszowiec”
- [7] A.Kabata- Pendias, H. Pendias „, Pierwiastki śladowe w środowisku biologicznym”, Wydawnictwo geologiczne Warszawa 1979
- [8] http://www.chemia-pwsz.sanok.pl/cwiczenia_ogolna/cwiczenia11.pdf