

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

Wymywanie jonów magnezu, chromu, manganu i cynku z odpadów p hutniczych w zależności od pH opadów atmosferycznych

Leaching of magnesium, chromium, manganese and zinc ions from post-mill waste depending on the pH of precipitation

Patrycja Kocoł, Gabriela Porębska, Dominik Muller, Aleksandra Zalewska

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

ABSTRAKT: W niniejszym artykule zajęto się sprawdzeniem intensywności wymywania poszczególnych jonów metali z różnych warstw hałdy żużlu stalowniczego pochodzącej z huty stali w Ostrowcu Świętokrzyskim. Wymywania dokonano symulując opady atmosferyczne - wykorzystując wodę destylowaną, jak i sztuczne kwaśne deszcze (roztwór kwasu azotowego (V) o $\text{pH} \approx 2$). Próbki pobrano z terenu składowiska odpadów przemysłowych, należących do firmy Madrohut w Krakowie, zarówno z wierzchniej warstwy hałdy jak i z głębokości 0.5 m w głąb hałdy, które zostały następnie poddane suszeniu na powietrzu. Do oznaczeń wykorzystano metodę Atomowej Spektrometrii Absorpcyjnej (ASA), a przedmiotem oznaczeń były cztery pierwiastki: Mg, Mn, Cr i Zn. Celem było sprawdzenie przenikania jonów metali z hałd żużlu stalowniczego do potencjalnych wód gruntowych i możliwego przez to zanieczyszczenia środowiska naturalnego.

ABSTRACT: The presented article concerns an examination of the intensity of metal ion leaching in different layers of a steel slag heap originating from a steel mill located in Ostrowiec Świętokrzyski. Leaching was induced by simulating precipitation, using distilled water, and acidic rainwater (nitric acid solution of $\text{pH} \approx 2$). The samples were collected, on site of factory landfill area of Madrohut company located in Cracow, from both surface layer the heap as well as from the layer around 0.5 m within the heap itself which were all subsequently air-dried for the period of two weeks. Quantification was conducted using the Atomic Absorption Spectrometry method (AAS) within a scope of four metal elements: Mg, Mn, Cr and Zn. The goal was to examine the metal ion leaching from steel slag heap into potential groundwater supply and the possibility of polluting the environment as the result.

Słowa kluczowe: żużel stalowniczy, kwaśny deszcz, Atomowa Spektrometria Absorpcyjna, magnez, cynk, chrom, mangan

1. Wstęp

Współczesny przemysł, pomimo licznych korzyści wynikających z postępu technologicznego, niesie ze sobą wyzwania związane z negatywnym wpływem działalności człowieka na środowisko. Ryzyko uwalniania szkodliwych pierwiastków do środowiska nie ogranicza się wyłącznie do danego procesu przemysłowego. Jednym z aspektów wymagających szczególnej uwagi jest emisja jonów metali ciężkich do środowiska, zwłaszcza w kontekście odpadów przemysłowych. Pierwiastki metali wymywane wraz z opadami atmosferycznymi mogą migrować do gleby i następnie mogą zostać zasymilowane przez organizmy żywe. Jednym z kluczowych czynników wpływających na proces wymywania jonów z odpadów p hutniczych jest pH opadów atmosferycznych. Kwaśne deszcze, które często mają antropogeniczne podłoże, mogą istotnie przyspieszyć uwalnianie metali ze złóż stałych. W związku z tym, istotnym zagadnieniem są badania nad stopniem wymywalności metali z odpadów do środowiska.

1.1. Charakterystyka wybranych metali

1.1.1. Magnez

W przeciwieństwie do pierwiastków opisanych w dalszej części pracy magnez nie należy do grupy pierwiastków śladowych w środowisku przyrodniczym. W glebach udział magnezu zawiera się przedziale od 0.1 do 0.9% [1]. Magnez w glebie najczęściej występuje w formie mineralnej, jako składnik minerałów, rozpuszczalnych soli i w formie jonu Mg^{2+} . Minerale zawierające magnez łatwo ulegają wietrzeniu, powodując wytrącenie jonów magnezu w roztworze glebowym w postaci fosforanów i węglanów [2].

1.1.2. Mangan

Mangan występuje w środowisku na poziomie śladowym. Zazwyczaj występuje na jednym z trzech stopni utlenienia: +2, +3 i +4, tworząc różnorodne kompleksy. W zależności od warunków oksydacyjno-redukcyjnych minerały własne manganu mogą być podatne na wietrzenie [1].

Tworzenie różnych form manganu i jego związków jest silnie uzależnione od pH środowiska. Wzrost kwasowości środowiska zwiększa rozpuszczalność związków manganu, głównie do form anionowych, które są przyswajane przez rośliny. Z drugiej strony, w glebach kwaśnych biodostępne formy manganu mogą osiągnąć stężenia, które są toksyczne dla roślin. Rozpuszczone związki manganu ulegają jednak szybkiemu wytrącaniu, przez co przemieszczają się w postaci zawiesiny koloidalnej lub uwodnionych tlenków. Średnie zawartości manganu w zależności od rodzaju gleby wahają się pomiędzy 100 a 1300 ppm [1].

1.1.3. Chrom

Podobnie jak mangan, chrom występuje w środowisku na poziomie śladowym. Chrom może występować na stopniach utlenienia od -2 do +6, jednak najczęściej ma formę kationu na +2, +3 lub +6 stopniu utlenienia. Minerale chromu są odporne na wietrzenie. W środowisku oksydacyjnym powstaje kation Cr^{6+} , który charakteryzuje się większą mobilnością, ale ulega sorpcji przez minerały ilaste [1].

Najbardziej powszechną formą chromu w środowisku jest chrom na +3 stopniu utlenienia, który jest jednym ze składników minerałów lub ulega wytrąceniu w postaci tlenków chromu i żelaza. W przeciwieństwie do łatwo rozpuszczalnego w środowisku kwaśnym jak i zasadowym kationu Cr^{6+} , jon Cr^{3+} ulega rozpuszczeniu wyłącznie w bardzo kwaśnych roztworach. Wraz ze wzrostem kwasowości gleby intensywniejszej sorpcji ulega Cr^{3+} , a Cr^{6+} pozostaje wolny. Kation Cr^{6+} i inne mobilne formy chromu są toksyczne dla mikroorganizmów. Kation Cr^{6+} ulega jednak zazwyczaj redukcji do Cr^{3+} . Utlenienie Cr^{3+} do Cr^{6+} również jest możliwe przy udziale związków manganu [1].

Stężenie chromu w glebach polskich mieści się w przedziale od 7 do 150 ppm. Opady i emisje przemysłowe mogą powodować zanieczyszczenie gleb chromem. Chrom ulega stopniowej akumulacji, nawet w sytuacji, gdy źródło zanieczyszczeń charakteryzuje się jego niskim stężeniem. W glebach narażonych na działanie pobliskich składowisk odpadów przemysłowych może dojść do wzrostu stężenia chromu do poziomu przekraczającego 1000 ppm. Skład materiału odpadowego determinuje powstającą formę chromu. W środowiskach wodnych rozpuszczony chrom ulega wytrącaniu w postaci wodorotlenków lub bioakumulacji [1].

1.1.4. Cynk

Podobnie jak mangan, cynk powszechnie występuje w skorupie ziemskiej, głównie w postaci dwuwartościowej. Związki cynku są łatwo rozpuszczalne, zwłaszcza w środowisku o odczynie

kwaśnym. Jony cynku tworzą połączenia mineralne lub organiczno-mineralne i charakteryzują się dużą mobilnością [1].

Cynk należy do grupy bardzo ruchliwych metali. Cynk ulega silnemu związaniu przez tlenki żelaza i manganu. Ruchliwość form cynku nie jest jednak silnie powiązana z odczynem gleby – tworzenie kompleksów anionowych oraz połączeń organiczno-mineralnych powoduje, że mobilność zachowana jest na podobnym poziomie co w glebach kwaśnych. Liczne łatwo rozpuszczalne formy cynku są dostępne dla roślin. Średnia zawartość cynku w glebie wynosi od 30 do 125 ppm. Dopuszcza się w glebach użytkowanych rolniczo stężenie cynku na poziomie 250 ppm. Do wód podziemnych cynk przedostaje się w bardzo małych ilościach, mimo dużej mobilności pierwiastka [1].

1.2. Magnez, mangan, chrom i cynk w przemyśle stalowniczym

Żużel stalowniczy zawiera bardzo duże ilości niezwiązanego tlenku magnezu, który jest silnie spieczony i wolno reaguje z wodą. Efektem tej długotrwałej reakcji z wodą jest wodorotlenek magnezu, który ma większą objętość niż tlenek magnezu, przez co zbyt szybkie wykorzystanie żużła stalowniczego do konstrukcji drogowej może prowadzić do deformacji wierzchniej warstwy drogi. Z tego względu hałdy żużła poddaje się leżakowaniu. Sam magnez nie stanowi zagrożenia pod względem środowiskowym. Negatywny wpływ na środowisko może być związany z wydłużonym składowaniem żużła stalowniczego [3].

Zawartość manganu w żużłach stalowniczych jest bardzo różnorodna – może wahać się pomiędzy 873 a 86600 ppm [4].

Chrom dodawany jest do stali w celu modyfikacji jej właściwości. Ze względu na fakt, że chrom stanowi domieszkę do stali, stosowaną przy wytwarzaniu żaroodpornej surówki, nie we wszystkich żużłach stalowniczych zaobserwujemy podwyższone stężenie chromu. Jednakże w niektórych żużłach zawartość chromu może sięgać prawie 3000 ppm [4].

W przemyśle stalowniczym jako surowiec wtórny wykorzystuje się złom, w którym obecny jest cynk. Dodatek cynku w surowcach w piecu stalowniczym przyczynia się do zwiększonej eksploatacji wymurówki pieca oraz zaburza proces metalurgiczny. Z tego powodu dąży się do jak największego ograniczenia zawartości cynku we wsadzie surowców, co powinno się przekładać na jego niskie stężenie w odpadach. Zawartość cynku w żużłach stalowniczych może być jednak bardzo zróżnicowana, od wartości nie przekraczających 1 ppm do ponad 10000 ppm [4].

1.3. Absorpcja metali ciężkich przez organizmy żywe

Metale ciężkie mają negatywny wpływ na środowisko ze względu na ich tendencję do gromadzenia się w organizmach żywych. Efekty zdrowotne związane z regularnym spożywaniem nawet niewielkich ilości tych metali mogą ujawnić się dopiero po długim czasie, co stanowi szczególne zagrożenie dla dzieci i osób z różnymi schorzeniami [5].

Metale mogą wywołać natychmiastowe ostre zatrucia lub stany przewlekłe. Zatrucia ostre powodują takie metale, jak: As, Zn, Cd, Cu, i Hg. Zatrucia przewlekłe mogą wywoływać m.in. As, Zn, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Sn, Co, Ni, Mn, Se, Fe i Ag. Schorzenia przewlekłe występują przez długi czas w formie utajonej. Po pewnym czasie mogą wywołać bardzo niebezpieczne zmiany mutagenne lub uszkodzenia centralnego systemu nerwowego.

W zależności od rodzaju oraz stężenia w środowisku metale ciężkie mogą wpływać na organizmy w sposób stymulujący lub toksyczny. Grupa zawierająca min. Fe, Mn, Cu, Zn, Mo wpływa na prawidłowy przebiegu procesów metabolicznych. Pierwiastki te jednak w nadmiernej ilości mogą okazać się szkodliwe (głównie dla roślin) [5].

Gleba stanowi główne źródło zanieczyszczenia roślin metalami ciężkimi. Proces absorpcji metali ciężkich przez rośliny z gleby jest skomplikowany i zależy od różnych czynników, takich jak pH gleby, ilość materii organicznej, obecność innych metali oraz specyfika gatunku rośliny. Zanieczyszczenia,

które przechodzą do gleby a następnie przez rośliny mogą dostawać się do organizmu ludzkiego, mogą mieć różne pochodzenie, np. mogą pochodzić z odpadów przemysłowych [6]. Rozwój przemysłu pociągnął za sobą intensywne zanieczyszczenie środowiska, w tym wód podziemnych, poprzez wykorzystywanie materiałów zawierających metale ciężkie w ilościach przewyższających dopuszczalne normy [7].

1.4. Kwaśne deszcze

Za kwaśne deszcze przyjmuje się opady atmosferyczne charakteryzujące się odczynem <5.2 . Głównymi związkami odpowiadającymi i wpływającymi na kwasowość występujących deszczy są: związki azotu NO_x , dwutlenek węgla, tlenki siarki. Główne źródła tych tlenków to elektrownie węglowe, huty (produkcja SO_2) i spaliny pojazdów samochodowych (produkcja NO_x) [8].

W Polsce od lat 80 występował bardzo poważny problem związany z występowaniem kwaśnych deszczy. Średni odczyn wód opadowych pH wynosił 4.68 i zmieniał się od 4.12 do 6.76. Dla badań przeprowadzonych w 2009 w Szczecinie średnia pH opadów wynosiła 6.5 [9]. a dla opadów badanych dla miejscowości Łazy na podgórzu Karpackim opady miały odczyn kwaśny, w tym aż w 78% opadów miało $\text{pH} < 5.5$. Jest to zjawisko istotne w kontekście pozostawionych po sobie zniszczeń w środowisku, np. suchych lasów w Sudetach [10].

1.5. ASA

Atomowa Spektrometria Absorpcyjna – ASA (ang. Atomic Absorption Spectrometry) – wykorzystuje oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego w zakresie długości fal 190-700 nm z materią, którą są atomy. Metoda służy do pomiaru ilości światła zaabsorbowanego przy danej długości fali w czasie przejścia promieniowania przez wytworzoną w atomizerze chmurę elektronową [11].

Podstawę metody stanowi prawo Lamberta-Beera, które zakłada, że promieniowanie o określonej długości fali, przechodzące przez ośrodek zawierający atomy w stanie wolnym, zmniejsza swoje natężenie wykładniczo. Osłabienie to, zależy od długości drogi optycznej i stężenia absorbującego pierwiastka. Proporcjonalność absorbancji i stężenia pozwala na wyznaczenie krzywej kalibracyjnej o prostoliniowym przebiegu w zakresie spełniającym prawo Lamberta-Beera. Wraz ze wzrostem stężenia oznaczanego pierwiastka w roztworze wzorcowym obserwuje się odstępstwa od prostoliniowego przebiegu krzywej.

2. Metodyka i wyniki badań

2.1. Pobranie i przygotowanie próbek

2.1.1. Pobranie próbek z hałdy żużlu stalowniczego z Ostrowca Świętokrzyskiego

Próbki pobrano 24.10.2023r. z terenu składowiska odpadów przemysłowych należących do firmy Madrohut w Krakowie przy ulicy Ujastek. Jako obiekt badań wybrano hałdę żużli stalowniczych, pochodzących z huty stali w Ostrowcu Świętokrzyskim. Wybrano hałdę, która została wskazana jako najdłużej składowana.

Próbki pobrano z dwóch warstw hałdy: wierzchniej oraz głębokiej (Rys. 1). Próbki z wnętrza hałdy pobrano na głębokości około 0,5 m. Poboru dokonano w trzech punktach dla każdego rodzaju próbki, sumaryczna waga próbek wynosiła około 1 kg. Próbki przechowywano w pojemnikach polimerowych.



Rysunek 1. Pobrany materiał do badań (od lewej: warstwa wierzchnia hałdy, warstwa głęboka hałdy).

2.1.2. Przygotowanie próbek do analizy

Próbki suszono na powietrzu przez okres tygodnia, mieszając kilkakrotnie. Wysuszone próbki poddano ujednorodnieniu i homogenizacji. Pobrano z pojemników około 50 g próbki i rozdrobniono je w moździerzu, a następnie odsiano przez sito frakcję poniżej 0,75 mm.

Na wadze analitycznej ośmiokrotnie odważono po 5 g proszku, w tym cztery naważki pochodziły z warstwy wierzchniej hałdy i kolejne cztery z warstwy głębokiej.

Wymywanie przeprowadzono w dwóch roztworach. Dwie próbki z warstwy wierzchniej ekstrahowano w wodzie redestylowanej, dwie pozostałe w roztworze wodnym kwasu azotowego (V) o $\text{pH} \approx 2$. Analogicznie przeprowadzono ługowanie dla próbek pochodzących z warstwy głębokiej. Ekstrakcję prowadzono przez okres 1 godziny. Następnie przy użyciu lejka i sączka przefiltrowano gotowe do analizy roztwory.



Rysunek 2. Próbki przygotowane do analizy spektrometrycznej.

2.2. Pomiar Atomową Spektrometrią Absorpcyjną

Oznaczenie przeprowadzono na spektrometrze firmy PERKIN ELMER – Atomic Absorption Spectrometer 3110, wyposażonym w atomizer płomieniowy, wymienne lampy HCL przeznaczone do oznaczenia chromu, cynku, magnezu i manganu. Atomizacje wykonano w mieszance gazów acetylen-powietrze.

2.2.1. Sprzęt i aparatura

- spektrometr firmy PERKIN ELMER – Atomic Absorption Spectrometer 3110,
- wymienne lampy HCL do oznaczenia: Cr, Mg, Mn i Zn,
- pipety automatyczne,
- kolby miarowe o pojemności 10 i 5 ml,
- tryskawka.

2.2.2. Odczynniki

- roztwory wzorcowe cynku o stężeniu: 0,00, 0,25, 0,50 i 0,75 mg/L,
- roztwory wzorcowe magnezu o stężeniu: 0,00, 0,30 i 0,50 mg/L,
- roztwory wzorcowe manganu o stężeniu: 0,00, 0,25, 0,50, 1,00 i 2,00 mg/L,
- woda redestylowana.

2.2.3. Chrom

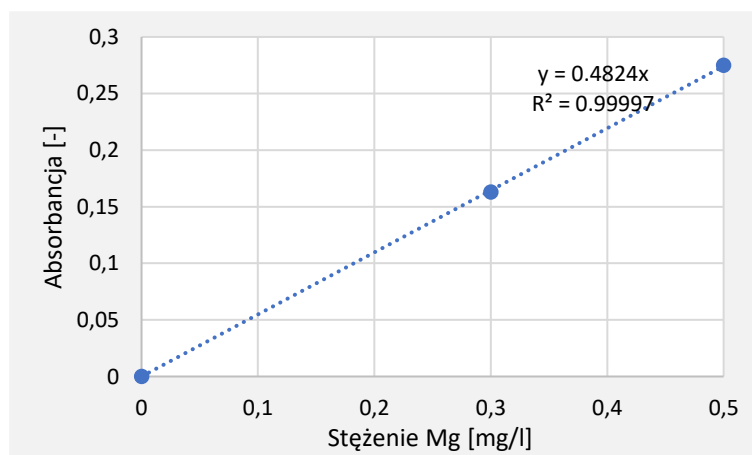
Wszystkie badane próbki zawierały stężenie chromu poniżej granicy oznaczalności. Nie zaobserwowano wyraźnego sygnału podczas pomiarów w próbce. Nie wykonywano więc kalibracji.

2.2.4. Magnez

Dla oznaczeń magnezu przyjęto długość fali 285.2 nm, szerokość szczeliny 0.7 nm. Krzywą kalibracyjną do oznaczenia magnezu (**Rysunek 3**), wykonano przy wykorzystaniu roztworów wzorcowych o stężeniu: 0.00, 0.30 i 0.50 mg/l. Wartości absorbancji zmierzone dla poszczególnych roztworów wzorcowych zamieszczono w **Tabeli 1**.

Tabela 1. Wyniki pomiarów dla krzywej kalibracyjnej do oznaczeń magnezu.

Stężenie Mg / mg/l	Absorbancja / -
0.0	0.0
0.3	0.163
0.5	0.275



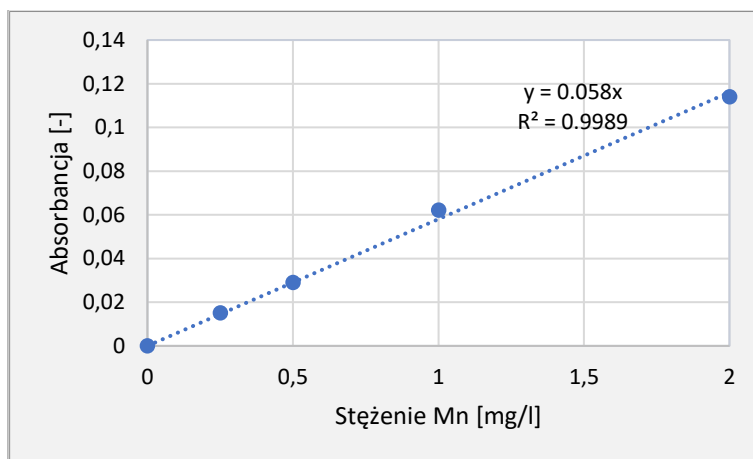
Rysunek 3. Przykładowa krzywa kalibracyjna do oznaczeń magnezu.

2.2.5. Mangan

Dla oznaczeń manganu przyjęto długość fali 279.5 nm, szerokość szczeliny 0.2 nm. Krzywą kalibracyjną do oznaczenia manganu (**Rysunek 4**), wykonano przy wykorzystaniu roztworów wzorcowych o stężeniu: 0.00, 0.25, 0.50, 1.00 i 2.00 mg/l. Wartości absorbancji zmierzone dla poszczególnych roztworów wzorcowych zamieszczono w **Tabeli 2**.

Tabela 2. Wyniki pomiarów dla krzywej kalibracyjnej do oznaczeń manganu.

Stężenie Mn / mg/l	Absorbancja / -
0	0
0.25	0.015
0.50	0.029
1.00	0.062
2.00	0.114



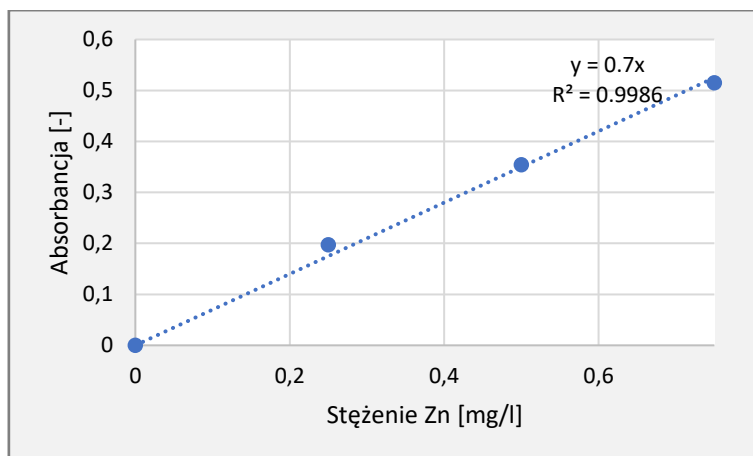
Rysunek 4. Przykładowa krzywa kalibracyjna do oznaczeń manganu.

2.2.6. Cynk

Dla oznaczeń cynku przyjęto długość fali 213.9 nm, szerokość szczeliny 0.7 nm. Krzywą kalibracyjną do oznaczenia cynku (**Rysunek 5**), wykonano przy wykorzystaniu roztworów wzorcowych o stężeniu 0.00, 0.25, 0.50 i 0.75 mg/l. Wartości absorbancji zmierzone dla poszczególnych roztworów wzorcowych zamieszczono w **Tabeli 3**.

Tabela 3. Wyniki pomiarów dla krzywej kalibracyjnej do oznaczeń cynku.

Stężenie Zn / mg/l	Absorbancja / -
0	0
0.25	0.197
0.50	0.354
0.75	0.515



Rysunek 5. Przykładowa krzywa kalibracyjna do oznaczeń cynku.

3. Wyniki

Po przeprowadzeniu kalibracji spektrometru dla danego pierwiastka przystąpiono do pomiaru poszczególnych próbek. Wyniki przedstawiono w **Tabeli 4**.

Tabela 4 Wyniki pomiarów próbek pobranych z hałd żużlu stalowniczego

Pierwiastek	Źródło próbki	Kwaśny deszcz / mg/kg	Deszcz / mg/kg
Magnez	Warstwa wierzchnia	5543 ± 760	316 ± 17
	Warstwa głęboka	0.40 ± 0.21	0.41 ± 0.24
Mangan	Warstwa wierzchnia	0.39 ± 0.12	-
	Warstwa głęboka	0.22 ± 0.00	-
Cynk	Warstwa wierzchnia	-	-
	Warstwa głęboka	-	-
Chrom	Warstwa wierzchnia	-	-
	Warstwa głęboka	-	-

4. Analiza wyników i dyskusja

Magnez wykazał wysoką tendencję do ługowania w warstwie wierzchniej hałdy w środowisku symulującym kwaśne deszcze. Wymyło ponad dziesięciokrotnie więcej magnezu z próbki pochodzącej z tej samej warstwy hałdy używając roztworu symulującego kwaśne deszcze. W warstwie głębokiej stężenie magnezu jest znacznie mniejsze w porównaniu z warstwą wierzchnią, wyniki nie różnią się też znacząco od siebie w zależności od pH roztworu. Dla manganu tylko stężenia w roztworze symulującym kwaśne deszcze znajdują się w zakresie oznaczalności metody. Wyniki stężeń manganu dla warstwy wierzchniej są prawie dwukrotnie wyższe niż wyniki dla warstwy głębokiej w roztworze o tym samym pH. Zarówno cynk jak i chrom wykazały zbyt niskie stężenia w przygotowanych próbkach do poprawnego oznaczenia.

5. Wnioski

Badania prezentowane w artykule dostarczyły informacji na temat wpływu kwasowości opadów atmosferycznych na mobilność wybranych pierwiastków w odpadach pchutniczych i stopnia ich wymywania. W przypadku chromu i cynku, których stężenia w badanych próbkach znajdowały się poniżej granicy oznaczalności, możemy przypuszczać, że ich koncentracja w żużlu stalowniczym jest niska lub niemożliwe jest ich wyekstrahowanie przedstawioną w artykule metodą. Pierwiastki te nie powinny więc stanowić znacznego zagrożenia środowiskowego podczas składowania odpadów z huty stali.

Wymywanie magnezu w dużych ilościach zarówno przez wodę, jak i przez sztuczne kwaśne deszcze jest związane przede wszystkim z dużą ruchliwością magnezu i podatnością na wietrzenie minerałów go zawierających. Intensywniejsze wymywanie magnezu z warstw wierzchnich może być związane z procesami migracji tego pierwiastka w hałdzie – magnez może ulegać stopniowemu wymywaniu z głębszych warstw i akumulacji w warstwach wierzchnich. Przy długotrwałym leżakowaniu hałd i występujących kwaśnych opadach atmosferycznych może dojść do lokalnego wzrostu poziomu magnezu w glebach czy wodzie gruntowej. Ilość wymytego magnezu nie powinna osiągnąć jednak toksycznych poziomów.

Wyekstrahowanie manganu w niewielkich ilościach przez roztwór sztucznych kwaśnych deszczy potwierdza związek pomiędzy podatnością na wietrzenie minerałów z manganem a pH środowiska. Zwiększone stężenie rozpuszczalnych form manganu może stanowić zagrożenie środowiskowe, ze względu na to, że właśnie te formy są dostępne dla roślin. W sytuacji gdy na obszarze składowiska odpadów pchutniczych nie obserwuje się kwaśnych deszczy, mangan nie powinien stwarzać zagrożenia.

Warto zaznaczyć, że zjawisko kwaśnych opadów atmosferycznych na terenach Polski jest już rzadkością. Zgodnie z normą europejską stężenie dobowe w powietrzu dwutlenku siarki, który w największej mierze odpowiada za występowanie zjawiska kwaśnych deszczy, wynosi maksymalnie 125 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ i nie powinno być przekraczane więcej niż trzy razy w roku [12]. Do przekroczeń tego stężenia dochodzi bardzo rzadko i zazwyczaj na obszarach silnie uprzemysłowionych. Składowiska odpadów, znajdujące się w pewnym oddaleniu od takich dużych ośrodków, nie powinny być narażone na kwaśne deszcze, a przy tym na zintensyfikowane wymywanie pierwiastków metali ciężkich z obecnych na tych terenach hałd.

Podziękowania

Na szczególne podziękowania zasługuje Pan Bronisław Matuszczyk, wiceprezes firmy Madrohut, który umożliwił nam pobranie próbek na terenie zakładu oraz z zaangażowaniem opowiedział o działaniach firmy.

Literatura

- [1] A. Kabata-Pendias i H. Pendias, Biogeochemia pierwiastków śladowych. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 1999
- [2] E. Gorlach i T. Mazur, Chemia rolna. Wydaw. Naukowe PWN, 2002
- [3] P. Wowkonowicz, A. Bojanowicz-Bablok, B. Gworek, Wykorzystanie odpadów z przemysłu wydobywczego i hutnictwa w drogownictwie, Rocznik Ochrony Środowiska, Tom 20, 1335-1349, 2018
- [4] Jonczy I., Formy występowania wybranych metali w żużlach hutniczych na tle ich właściwości geochemicznych, Polska Akademia Nauk, Tom 28, 2012
- [5] Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich na rośliny, zwierzęta i ludzi A. Ociepa-Kubicka, E. Ociepa, Inżynieria i Ochrona Środowiska 2012 t. 15 nr 1, s. 169 – 180
- [6] Metale w środowisku Cz. II Wpływ Metali ciężkich na rośliny S. Gruca-Królikowska, W. Włocławek, CHEMIA - DYDAKTYKA - EKOLOGIA - METROLOGIA 2006, R. 11, NR 1-2

- [7] Operacz, A., (2009). Rola gleby i strefy aeracji w procesach samooczyszczania się środowiska wód podziemnych zdegradowanych przez emisje przemysłowe w rejonie huty Arcelor Mittal. Rozprawa doktorska, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica.
- [8] R. Twardowski, T. Gendolla, E. Liana, K. Wostek *Przegląd Geologiczny*, vol. 51, nr 11, 2003
- [9] Durkowski T., Korybut Woroniecki T., *Dynamika stężenia wybranych składników chemicznych w opadach atmosferycznych w zlewni jeziora Miedwie Woda – Środowisko – Obszary Wiejskie (2009) t. 9 z. 2 (26) s. 19 – 32*
- [10] Żelazny M. *Cechy fizykochemiczne w Dynamika związków biogenych w wodach opadowych, powierzchniowych i podziemnych w zlewniach o różnym użytkowaniu na Pogórzu Wiśnickim (2005) Kraków, Instytut Geografii i Gospodarki Przestrzennej Uniwersytetu Jagiellońskiego s. 63 – 100*
- [11] J. Borkowska-Burnecka, „Podstawy spektroskopii” w *Metody analitycznej spektrometrii atomowej – teoria i praktyka*, Warszawa, Wydawnictwo MALAMUT, 2010, pp. 23-70.
- [12] <https://smoglab.pl/jeszcze-niedawno-mielismy-polsce-kwasne-deszcze-je-pamieta/>