ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 2003
Seria: GÓRNICTWO z.256 Nr kol. 1592

Jerzy CABAŁA
Uniwersytet Śląski, Wydział Nauk o Ziemi
41-200 Sosnowiec, ul. Będzińska 60

WYSTĘPOWANIE MINERAŁÓW KRUSZCOWYCH W GLEBACH OBSZARÓW SĄSIADUJĄCYCH ZE SKŁADOWISKAMI ODPADÓW POFLOTACYJNYCH RUD Zn-Pb

Streszczenie. Gleby w rejonach składowisk odpadów poflotacyjnych rud Zn-Pb są zanieczyszczone minerałami kruszcowymi. Wśród tych minerałów duży udział mają siarczki żelaza, cynku i ołowiu oraz tlenki żelaza. Tlenki żelaza i glinokrzemiany mogą absorbować metale uruchamiane w glebach w etapie hipergenezy. Na systemach korzeniowych roślin powstają konglomeraty minerałów siarczkowych, węglanów i glinokrzemianów, które mogą mieć wpływ na migrację metali w glebach oraz możliwość ich fitoekstrakcji.

OCCURRENCE OF SULPHIDES MINERALS IN SOILS IN THE IMMEDIATE VACINITY OF Zn - Pb POST-FLOTATION TAILINGS PONDS

Summary. Soils in the vicinity of Zn-Pb post-flotation tailing ponds have been contamineted with sulphides and other ore minerals among others ferrous sulphides, zinc and lead sulphides and ferrous oxides can be found in quantity. The latter as well as aluminosilicates may absorb some metals activated in soils during the hypogenesis stage. Conglomerates of sulphides minerals, carbonates and aluminosilicates are formed on root systems of plants, which can impact on metal migrations in soil as well as on possibility of their phytoextractions.

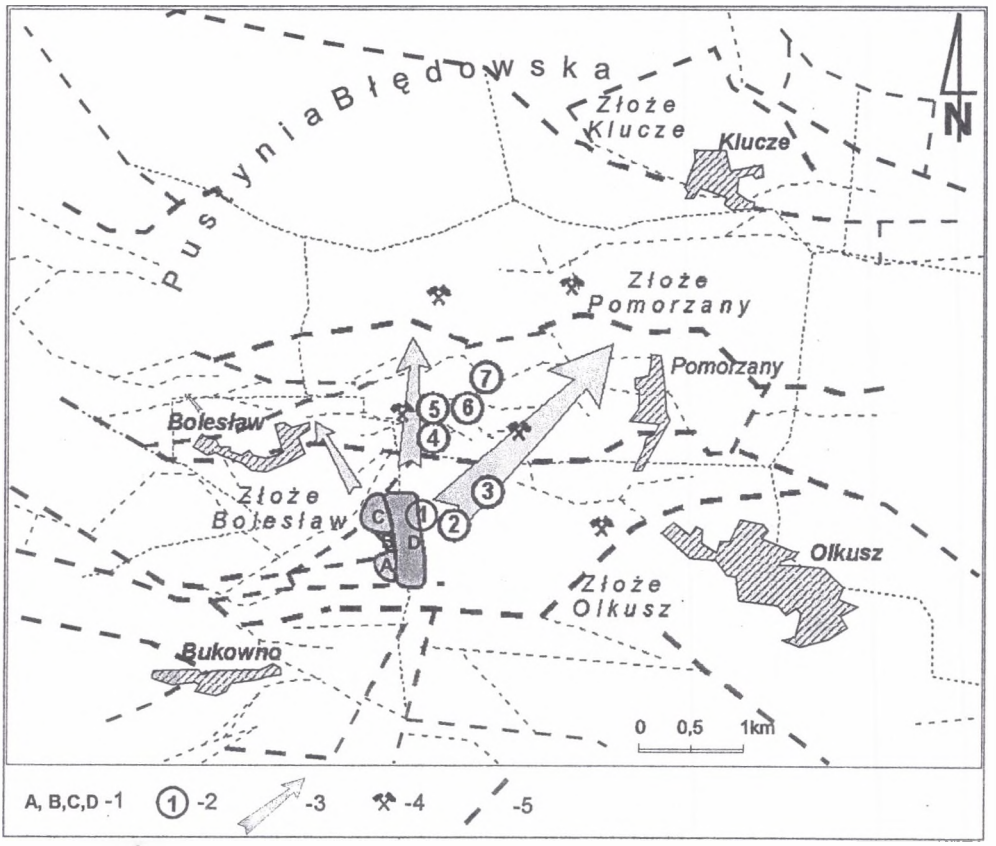
1. Wprowadzenie

W rejonie olkuskim od kilkudziesięciu lat jest prowadzona intensywna eksploatacja i przeróbka rud Zn-Pb. Odpady poflotacyjne z zakładu przeróbczego „Olkusz-Pomorzany" są składowane w stawach zlokalizowanych na zrębie Olkusz–Bolesław. Rozkład kierunków wiatrów powoduje, że najdrobniejsze frakcje odpadów są przenoszone na tereny Pustyni Błędowskiej i Jurajskiego Parku Krajobrazowego.

Pierwotne oraz wtórne minerały pochodzące z przeróbki rud Zn-Pb w glebach podlegają dalszej aktywizacji chemicznej i biologicznej. Głównym źródłem toksycznych zanieczyszczeń gleb, wód i roślin są nieużyteczne składniki rud (siarczki żelaza, minerały ilaste, nieflotowalne frakcje siarczków Zn i Pb), które przechodzą do szlamów poflotacyjnych. Minerały te są zasobne w pierwiastki śladowe (arsen, kadm, tal, german, cynk, srebro, ind, selen i inne) [3,10].

2. Metody badań

Próby do badań pobrano w sąsiedztwie stawów z odpadami poflotacyjnymi w różnych odległościach od 10 do 3000 metrów od składowisk (rys. 1). Próby gleb pobierano z przypowierzchniowych stref do głębokości 5 cm. Pobieranie próbek gleb przeprowadzano po kilkudniowych okresach bezdeszczowych, materiał do badań został zabezpieczony przed zmianami wilgotności. Badania składu mineralogicznego odpadów poflotacyjnych oraz prób gleb zostały wykonane na mikroskopie skaningowym Philips XL30 TMP z analizatorem EDAX na Wydziale Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego. Określenie ilościowego składu mineralnego odpadów zostało wykonane na podstawie analiz chemicznych wykonanych w Laboratorium ZGH „Bolesław" w Bukownie w latach 1980-2000.



Rys. 1. Lokalizacja obszarów badań. 1 – stawy z odpadami poflotacyjnymi, 2 – miejsca pobrania próbek, 3 – główne kierunki transportu eolicznego, 4 – szyby, 5 – uskoki

Fig. 1. Location of investigated places. 1 – flotation tailing ponds, 2 –localities of samples used in the study, 3 – main direction of wind transport, 4 – shaft, 5 – faults

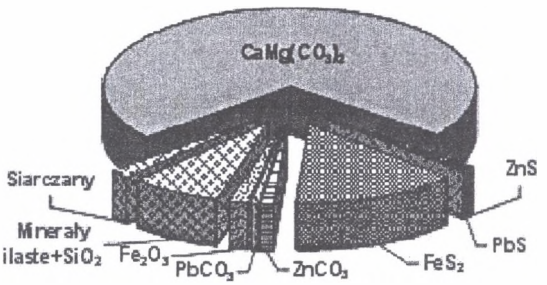
3. Źródła emisji zanieczyszczeń w badanym rejonie

Wieloletnia eksploatacja i przeróbka rud Zn-Pb w rejonie olkuskim doprowadziła do powstania ponad 40 mln ton odpadów poflotacyjnych. Rocznie składowane jest około 1,5 mln ton nowych odpadów. Odpady były składowane w czterech stawach osadowych

zlokalizowanych na zrębie Olkusz-Bolesław (rys. 1). Nieczynne stawy zajmują powierzchnię ok. 71 ha. Staw czynny, w którym deponowane są odpady z bieżącej przeróbki WPM „Olkusz-Pomorzany", posiada powierzchnię około 37 ha. Miąższości składowanych odpadów wynoszą od 20 do 34 m. Odpady poflotacyjne w przeważającej części składają się z frakcji ziarnowej poniżej 0,04 mm [4]. W okresie składowania odpadów następuje ich grawitacyjne różnicowanie, prowadzące do wtórnych koncentracji minerałów kruszcowych. Rozkład róży wiatrów jest asymetryczny i transport eoliczny odbywa się głównie w kierunku NE, N i NW (rys. 1). Stawy te stanowią także źródło zanieczyszczeń wód czwartorzędowego i triasowego poziomu wodonośnego.

4. Składniki mineralne odpadów poflotacyjnych rud Zn-Pb

Skład mineralny odpadów genetycznie jest związany z mineralizacją pierwotną rud Zn-Pb, zależy także od stopnia utlenienia oraz sprawności procesów przeróbki [2, 3]. Średni procentowy udział grup minerałów w odpadach przedstawia diagram (rys. 2).



Rys. 2. Średni skład mineralny odpadów poflotacyjnych rud Zn-Pb
Fig. 2. Mineral composition of waste from Zn-Pb ore processing

Najważniejszymi grupami minerałów występującymi w odpadach są:
- węglany: dolomit, kalcyt i ankeryt (71,69%),
- minerały ilaste i krzemionka: illit, podrzędnie montmorillonit, kaolinit (7,83%),
- siarczki żelaza: markasyt, piryt i melnikowit (14,61%),
- siarczki cynku i ołowiu: sfaleryt (0,89%) i galena (0,16%),
- uwodnione i bezwodne siarczanowe minerały: magnezu (epsomit), żelaza (melanteryt, rozenit, kopiapit), wapnia (gips), cynku (goslaryt) i ołowiu (anglezyt) (1,62%),
- utlenione minerały Zn i Pb, smitsonit (0,92), cerusyt (0,52%),
- tlenki żelaza i manganu, limonity (1,76%),

Charakterystyczne dla śląsko-krakowskich rud Zn-Pb są takie pierwiastki, jak: As, Cd, Tl, Ag, Ge, Mn, nie tworzą one własnych minerałów, lecz endokryptnie wchodzą w sieć krystaliczną pierwotnych siarczków [3,5,12]. Pierwiastki te są uruchamiane w etapach utleniania pierwotnych siarczków w wyniku oddziaływania mikroorganizmów, roślinności lub agresywnych roztworów stref wietrzeniowych. Znaczna część cynku, ołowiu, kadmu, arsenu, i magnezu w odpadach znajduje się w formach wymienialnych [7], które mogą być źródłem kumulacji tych metali w glebach i roślinach.

5. Składniki mineralne w glebach rejonu składowisk odpadów

W glebach rejonu kopalni Zn-Pb „Pomorzany" stwierdzono [11] jedne z najwyższych w Polsce zawartości cynku dochodzące do 102450 mg/kg. Gleby te nie mają wykształconego pełnego profilu glebowego, w znacznej części budują je piaski kwarcowe z niewielką domieszką minerałów ilastych. Skały węglanowe podłoża słabo wpływają na zmniejszenie ich kwasowości, ponieważ występują pod piaskami czwartorzędu, których miąższości wahają się od 40 do 60 metrów. W próbkach gleb pobranych w odległości do 3 kilometrów od stawów (rys. 1) występowały minerały kruszcowe, których udział w glebach dochodził do 2-3%. Wśród składników mineralnych gleb można wyróżnić składniki macierzyste oraz allochtoniczne doprowadzone przez wiatr lub wody gruntowe.

5.1. Składniki macierzyste

Głównymi minerałami w glebach są ziarna kwarcu, skalenie, glinokrzemiany oraz substancja pochodząca z rozkładu materii organicznej. W ziarnach kwarcu sporadycznie stwierdzono cyrkon, tytanit oraz apatyt.

5.2. Składniki allochtoniczne

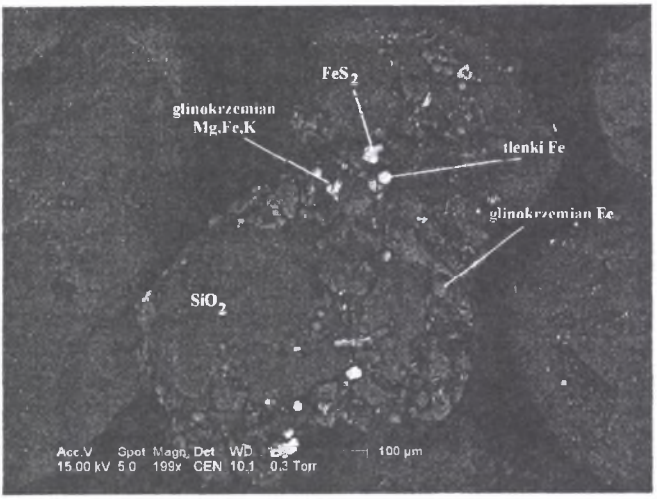
W glebach z minerałów genetycznie związanych z rudami Zn-Pb i redeponowanymi ze stawów poflotacyjnych rozpoznano: płonne węglany: dolomit, ankeryt, kalcyt, glinokrzemiany: illit, montmorillonit, pierwotne siarczki: sfaleryt, galenę, markasyt i piryt, węglany cynku i ołowiu: smitsonit i cerusyt, tlenki żelaza: goethyt oraz siarczany: baryt, gips, uwodnione siarczany Fe, Zn, Mg. W badanych próbkach występują także składniki mineralne, których źródłem jest opad pyłów atmosferycznych [6].

6. Siarczki Zn-Pb-Fe

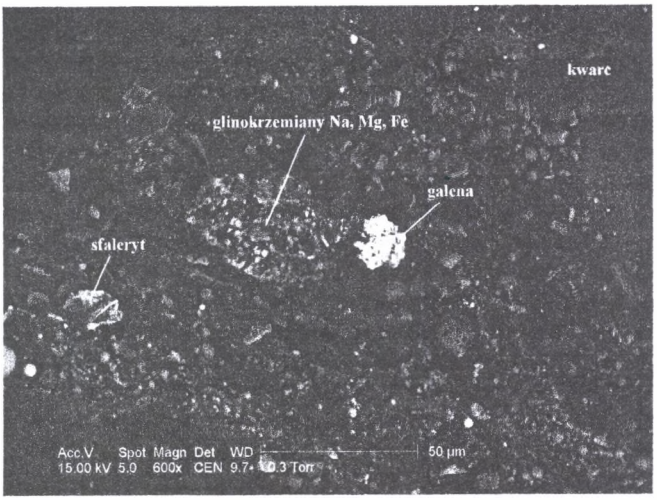
W glebach sąsiadujących ze stawami poflotacyjnymi siarczki występują w polimineralnych agregatach będących reliktami po hipergenicznej dezintegracji dolomitów kruszconośnych (rys. 3). Pierwotne, krystaliczne formy tych siarczków uległy dezintegracji w etapie przeróbki rud oraz późniejszego transportu eolicznego. Minerały ilaste oraz tlenki żelaza pełnią rolę spoiwa, dzięki któremu ziarna dolomitu, ankerytu, markasytu, sfalerytu, gipsu oraz wtórnych siarczanów budują konglomeraty na ziarnach kwarcu (rys. 3). W badanych próbach z minerałów kruszcowych najczęściej występują siarczki żelaza. Wynika to z faktu, że wśród kruszcowych składników odpadów wyraźnie przeważa markasyt i piryt (rys. 2). Ziarna markasytu i pirytu osiągają wielkości od kilku do 200 μm, najczęściej mieszczą się w klasie ziarnowej od 5 do 20 μm.

Siarczki cynku w badanych próbkach występują w formie drobnych, krystalicznych ziarn o rozmiarach od kilku do 20 μm. Sfaleryty stwierdzano głównie w konglomeratach polimineralnych w asocjacji z glinokrzemianami, tlenkami żelaza oraz dolomitem (rys. 6). Powierzchnie ziarn uległy częściowemu utlenieniu i korozji. Na utlenionych powierzchniach sfalerytów występują cienkie powłoki siarczanów żelaza. Drobne ziarna siarczków cynku (1 do 2 μm) są pokryte siarczanami lub tlenkami żelaza, które chronią je przed dalszym wpływem procesów utlenienia. Stwierdzono obecność stabilnego w glebach węglanu cynku, smitsonitu (rys. 5) pochodzącego głównie z odpadów poflotacyjnych.

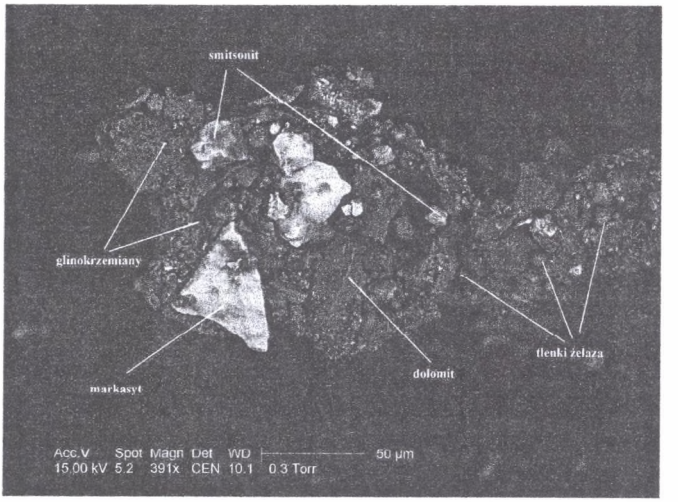
Najrzadziej spośród kruszców Zn-Pb-Fe stwierdzano galenę. Jej ziarna osiągały rozmiary do 20 μm i miały charakter drobnokrystalicznych skupień (rys. 4). Niewielka ilość galeny w glebach jest związana z jej wysokim ciężarem właściwym, utrudnionym transportem eolicznym oraz grawitacyjną separacją tego minerału w stawach poflotacyjnych.



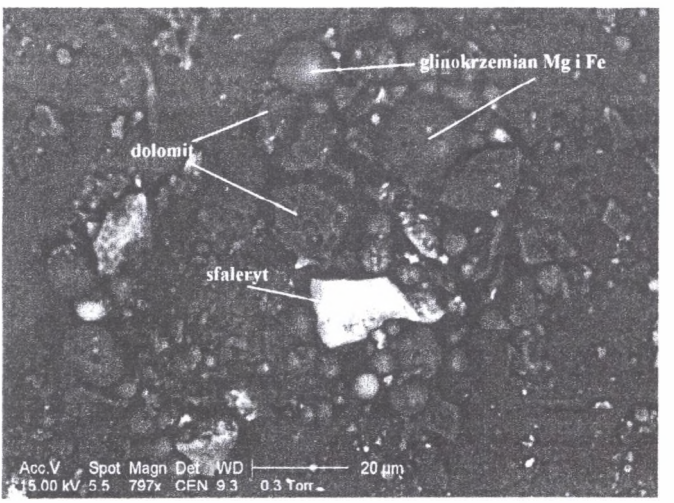
Rys. 3. Konglomerat minerałów glinokrzemianowych , pirytu i tlenków żelaza na ziarnach kwarcu. Obraz BSE
Fig. 3. Conglomeration of aluminosilicate minerals, pyrite, ferrous oxide on quartz grains. BSE picture



Rys. 4. Minerały glinokrzemianowe, sfaleryt, galena i materia organiczna na ziarnie kwarcu
Fig. 4. Aluminosilicate minerals, sphalerite, galena and organic matter on quartz grains. BSE picture



Rys. 5. Minerały glinokrzemianowe, markasyt, tlenki żelaza i dolomit nagromadzone na materii organicznej
Fig. 5. Aluminosilicate minerals, marcasite, ferrous oxide and dolomite on organic matter. BSE picture



Rys. 6. Kuliste minerały glinokrzemianowe, sfaleryt i dolomit w glebach
Fig. 6. Spherical forms of aluminosilicate minerals, sphalerite and dolomite in soils

7. Tlenki żelaza

Z wtórnych minerałów kruszcowych w glebach największe znaczenie ze względu na ilość oraz zróżnicowanie form mają tlenki żelaza. Żelazo z pierwotnych siarczków przechodzi w nietrwałe, uwodnione siarczany, które szybko stabilizują się w formie trwałych faz tlenkowych. Cześć żelaza jest absorbowana przez minerały ilaste występujące w glebach. W konglomeratach tlenki żelaza występują w postaci amorficznych lub kulistych form. Kuliste fazy tlenków żelaza (rys. 4), występują w sąsiedztwie także kulistych faz

glinokrzemianowych. Niektóre formy kuliste mają charakter mieszany, są zbudowane z glinokrzemianów oraz tlenków żelaza (rys. 6). W badanych glinokrzemianach obok potasu, sodu czy magnezu stwierdzano także żelazo.

Z siarczanów najczęściej występują uwodnione siarczany żelaza, magnezu rzadko cynku. Tworzą cienkie powłoki lub drobne (do 50 μm) często tabliczkowe ziarna.

Siarczki żelaza często są pokryte przez cienkie powłoki tlenków żelaza (rys.5), dzięki którym relikty markasytu i pirytu mogły zachować się w tym środowisku. Około 25% żelaza w złożu Pomorzany występuje w formie utlenionej [2], natomiast w glebach udział minerałów utlenionych żelaza jest znacznie większy, co wskazuje na znaczny rozwój utlenienia żelaza w tym środowisku. W tlenkach żelaza, a szczególnie w ich uwodnionych fazach, mogą być absorbowane niektóre metale [9], co ogranicza migrację tych metali w glebach.

8. Podsumowanie

W glebach badanego obszaru głównym źródłem metali (Zn, Fe, Pb, As, Cd, Tl) są minerały pochodzące ze składowiska odpadów poflotacyjnych. Z minerałów kruszcowych w glebach występują głównie siarczki, siarczany i tlenki żelaza.

Rozwój utlenienia minerałów siarczkowych prowadzi do powstania nowych, nietrwałych faz mineralnych (siarczanów Fe, Mg, Zn) oraz umożliwia absorpcję metali przez minerały ilaste. Obecność nowo powstałych faz siarczanowych cynku, żelaza oraz wapnia i magnezu wskazuje, że jony niektórych metali (Fe, Zn, Mg, Ca) szybko są uruchamiane i przechodzą do roztworów. W glebach rozwiniętych na piaskach jest mało węglanów, dlatego stabilizacja cynku w słabo rozpuszczalne formy węglanowe jest utrudniona. Żelazo prawie w całości przechodzi w różne fazy tlenkowe (syderogele, uwodnione tlenki, wodorotlenki). Z nietrwałych, rozpuszczalnych form siarczanowych cynk oraz inne metale łatwo są pobierane przez rośliny [8]. W ryzosferze systemów korzeniowych roślin następuje remobilizacja tlenkowych minerałów żelaza, glinokrzemianów oraz kruszców Zn-Fe-Pb.

LITERATURA

1. Cabała J.: Development of oxidation in Zn-Pb deposits in Olkusz area. In: Mineral Deposits at the Beginning of the 21st century. Balkema 2001, p. 121-124.
2. Cabała J.: Jakość oraz wtórne zmiany chemizmu rud Zn-Pb w olkuskim rejonie złożowym. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, Kraków 2000, t. 6, z. 1 s. 117-141.
3. Cabała J.: Koncentracje pierwiastków śladowych w rudach Zn-Pb i możliwość przechodzenia ich do odpadów. Prace Nauk. GIG. Konferencje nr 13. Katowice 1996. s. 17-32.
4. Górecka E., Bellok A., Socha J., Wnuk R., Kibitlewski S.: Zróżnicowanie zawartości metali w odpadach flotacyjnych rud Zn-Pb (ZGH Bolesław, rej. Olkuski). Prz. Geol., nr 10. 1994, s. 834-841.
5. Harańczyk C: Geochemia kruszców śląsko-krakowskich złóż rud cynku i ołowiu, Prace.Geol. PAN. Kraków 1965, nr 5, s.111.
6. Jabłońska M., Smołka-Danielowska D.: Wybrane składniki fazowe popiołów lotnych i ich występowanie w atmosferze. Zesz. Nauk. Pol. Śl., s. Górnictwo, z. 248, s. 75-79., Gliwice 2001.
7. Jędrzejczyk B.M.: Mobilność cynku, ołowiu i miedzi w wybranych odpadach przemysłu górniczego i metalurgicznego rud cynku, ołowiu i miedzi. W (Kabata-Pendias A., Szteke B. Red): Cynk w środowisku problemy ekologiczne i metodyczne. Zesz Nauk. 33. Kom. PAN „Człowiek i Środowisko". 2002, s. 221-228.

8. Kabata-Pendias A., Pendias H.: Biogeochemia pierwiastków śladowych. PAN, Warszawa 1999.
9. Kabata-Pendias A.: Heavy metals sorption by clay minerals and oxides of iron and manganese. Mineral. Pol. 1980, v. 11 No 2 p 3-13.
10. Mayer W., Sass-Gustkiewicz M., Góralski M., Sutley S., Leach D.L.: Relationships between the oxidation zone of Zn-Pb sulphide ores and soil contamination in the Olkusz ore district (Upeper Silesia, Poland). In: Mineral Deposits at the Beginning of the 21st century. Balkema. 2001, p. 165-169.
11. Pasieczna A.: Zawartość cynku w glebach wybranych miast w Polsce. W (Kabata-Pendias A., Szteke B. Red): Cynk w środowisku problemy ekologiczne i metodyczne. Zesz Nauk. 33. Kom. PAN „Człowiek i Środowisko". 2002, s. 203212.
12. Żabiński W.: Z badań geochemicznych strefy utlenienia śląsko-krakowskich złóż kruszców cynku i ołowiu. W: Z badań mineralizacji utworów triasu w Polsce. Prace Geol., nr 19, Wyd. Geol. Warszawa 1964.

Recenzent: Prof. dr hab. Lidia Chodyniecka

Abstract

For several tens of years an intensive exploitation and processing of Zn and Pb ores have been conducted in the area around Olkusz town. Post-flotation tailings as well as metallurgical wastes have been deposited in sedimentary tailing ponds. The finest fraction of the tailings has been continually relocated by winds to the north and north-east onto the area of the Jura National Landscape Park. Since the tailing ponds are localized in an intensive water drainage zone of "Pomorzany" Zn and Pb mine they also have polluting impact on ground waters.

The not utilitarian components of the ores, such as iron sulphides, clay minerals, ankerite and ore-bearing dolomites as well as not floatable parts of Zn and Pb ores go entirely to the post-flotation tailings and are major toxic contaminants of soils, waters and plants.

The most negative environmental impact in the area have iron sulphides, which constitute almost 15 % of the tailings, and the related metals included (Zn, As, Tl, Ag).

The samples for analysis were taken from subsurface layer of the ground soil in the distance of 3 km from the tailing ponds. Qualitative analyses were performed under scanning microscope Philips XL30 TMP equipped with EDAX analyzer.

The content of ore minerals in the soils is high and may locally reach 3%. The most common are iron sulphides, accompanied by zinc- and, more rarely, lead sulphides. Zn and Pb ore-originated, secondary minerals are mostly represented by iron oxides, hydrated sulphates of iron, magnesium and zinc as well as by gypsum. Plant root systems displayed on their surfaces concentrations of spherical or amorphous phases of iron sulphides and aluminosilicates, which were accompanied by typical, Zn and Pb ore-originated minerals. Metals coming from the ore minerals (such as Fe, Zn, Pb, As, Cd, Tl) may be released in ground soil by processes of chemical and biochemical weathering.