

Jerzy CABALA

Wydział Nauk o Ziemi, Uniwersytet Śląski, Sosnowiec

## **KWAŚNY DRENAŻ ODPADÓW POFLOTACYJNYCH RUD ZN-PB; ZMIANY SKŁADU MINERALNEGO W STREFACH RYZOSFEROWYCH ROZWINIĘTYCH NA SKŁADOWISKACH**

**Streszczenie.** Miliony ton odpadów poflotacyjnych zgromadzonych na składowiskach oddziałują na środowisko przyrodnicze w rejonie olkuskim. Procesy hipergeniczne i kwaśny drenaż są odpowiedzialne za zmiany składu chemicznego, szczególnie intensywne w strefach odpowiadających ryzosferom. Na składowiskach dochodzi do ługowania metali i ich transportu z wodami kwaśnego drenażu. Mineralne i chemiczne przemiany mogą wpływać na vegetację roślin i możliwości rewitalizacji składowisk.

## **ACID DRAINAGE OF POSTFLOTATION WASTES FROM ZN-PB ORES; CHANGES OF MINERAL COMPOSITION IN RHIZOSPHERE ZONES DEVELOPED ON TAILINGS POND**

**Summary.** Millions of tons of postfloatation wastes have accumulated in tailings pond and have a profound impact on the natural environment in Olkusz region. Hypergenetic processes and acid drainage are responsible for changes in chemical composition, especially intensive in zones corresponding to the rhizospheres ones. In tailings ponds a metal leaching process has occurred with the result that metals are being transferred by acid drainage waters. Mineral and chemical metamorphoses and transformations can affect vegetation and have an important influence on revitalisation of the tailings pond.

### **1. Wstęp**

Kwaśny drenaż składowisk wpływa na rozwój aureoli rozproszenia metali ciężkich, dlatego stanowi ważny problem ochrony środowiska na terenach objętych działalnością górnictw. Szczególnie intensywnie procesy desulfuryzacji rozwijają się w składowiskach

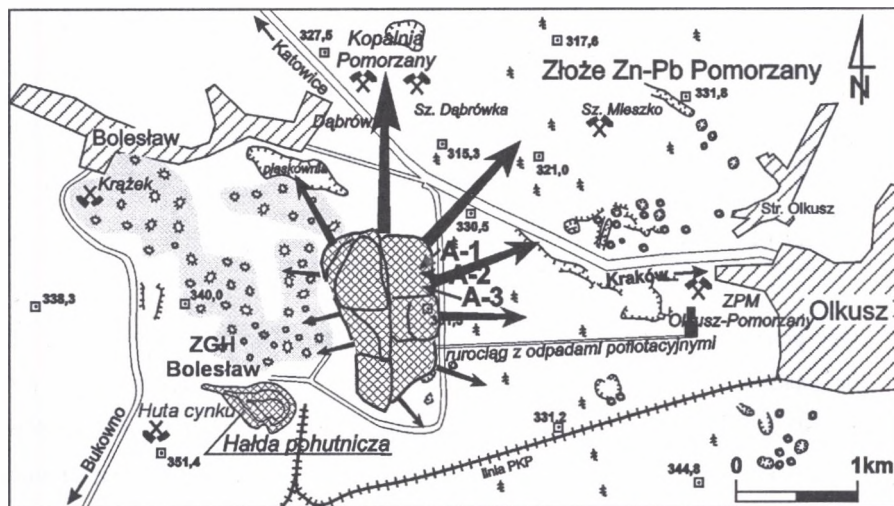
odpadów powstałych po flotacji siarczkowych rud metali kolorowych (Cu, Zn-Pb), które są wzbogacone w siarczki żelaza [1, 8]. Odpady tego typu stanowią ponad 20% wszystkich odpadów przemysłowych składowanych w Polsce [6]. Najstarsze składowiska zlokalizowane są w rejonie bytomskim, gdzie wielkoskalowa przeróbka rud Zn-Pb była prowadzona już w XIX wieku. Uruchomienie w latach siedemdziesiątych XX wieku dużego zakładu przeróbki rud Olkusz-Pomorzany wiązało się z utworzeniem zespołu stawów, w których składowano odpady po flotacji rud Zn-Pb. Na obszarze ok. 71 ha w nadpoziomowych składowiskach zlokalizowanych na zrębie Olkusz-Bolesław nagromadzono ponad 50 milionów ton odpadów [5]. W składowiskach zgromadzono prawie 4 mln ton siarczków żelaza, które łatwo utleniają się do form siarczanowych.

Szybko zmniejszające się zasoby bilansowych rud Zn-Pb w rejonie olkuskim i chrzanowskim wskazują, że eksploatacja w kopalni „Pomorzany” zostanie zakończona w perspektywie kilku następnych lat, kopalnia „Trzebionka” znajduje się w stanie likwidacji. Zamknięcie kopalń rud wiąże się z zakończeniem składowania odpadów i podjęciem prac zmierzających do pełnej rewitalizacji terenów pogórnich i ograniczenia szkodliwego wpływu składowanych odpadów na środowisko. Procesy chemiczne rozwijające się na składowiskach prowadzą do zmian składu mineralnego i formowania się nowych faz mineralnych [1, 2, 7, 10]. Redepozycja eoliczna frakcji mineralnych ze składowisk do gleb prowadzi do zmian w składzie mineralnym gleb, zmienia ich chemizm i pojemność sorpcyjną [2, 3, 8]. Zmiany te są szczególnie intensywne w najpłytszej strefie ryzosferowej, wpływają na warunki wegetacji i możliwości spontanicznego zasiedlenia składowisk przez roślinność. Procesy utlenienia, redukcji, hydratacji i ługowania metali zwiększają dostępność metali ciężkich w podłożu i prowadzą do wykształcenia mechanizmów tolerancji na metale oraz rozwoju roślin metalolubnych [11].

## 2. Materiał i metody badań

Przeprowadzono badania mineralogiczne i geochemiczne próbek odpadów poflotacyjnych deponowanych w składowiskach nadpoziomowych zlokalizowanych na granicy OG Olkusz i Bolesław (rys. 1). Próbki do badań rentgenowskich i skaningowych pobrano z głębokości 5-10 cm, w strefach gdzie występowały korzenie roślin (ryzosfery). Z 10 próbek przygotowano 40 preparatów, na których wykonano badania przy użyciu środowiskowego mikroskopu skaningowego Philips XL 30 ESEM/TMP z przystawką

analityczną EDS (EDAX typu Sapphire). W mikroobszarach wykonano kilkaset analiz EDS. Skład mineralny próbek określono na podstawie badań rentgenowskich (XRD) wykonanych dyfraktometrem rentgenowskim firmy Philips PW 3710 przy zastosowaniu promieniowania  $Co\ \alpha$ , napięciu 45 kV i natężeniu 30 mA. Czas zliczania impulsów 1,2 s, przesuw licznika  $0,02^\circ$ . Skład chemiczny odpadów określono w oparciu o wyniki badań wykonanych w laboratorium ZGH „Bolesław”.

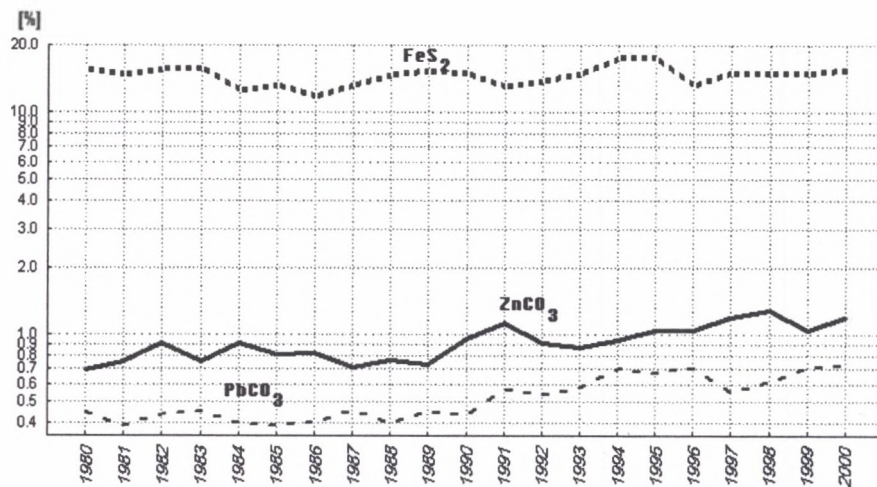


Rys. 1 Mapa lokalizacji składowisk odpadów poflotacyjnych: 1 – składowiska odpadów, 2 – zrehabilitowane tereny pogalmanowe, 3 – zapadliska, leje, skarpy, 4 – kierunki drenażu wód, 5 – wysokość m n.p.m., 6 – szyb kopalniany, 7 – miejsca pobrania próbek

Fig. 1 Location of postflotation tailings ponds: 1 – tailings ponds, 2 – reclamation areas in old Zn-Pb open pit, 3 – sinkhole, scarp, 4 – water drainage direction, 5 – elevation [m] above sea level, 6 – shaft, 7 – location of sampling

### 3. Skład chemiczny i mineralny odpadów

Odpady poflotacyjne deponowane w składowiskach nie są jednorodne, ich skład mineralny zmienia się w zależności od składu rud pierwotnych [3, 5]. W ostatnich latach prowadzona jest eksploatacja rud w peryferyjnych częściach złoże Pomorzany, gdzie wyraźnie wyższe są zawartości węglanowych minerałów Zn i Pb, minerałów ilastych oraz siarczanów. W okresie kilkunastu lat obserwuje się ponaddwukrotny wzrost zawartości cerusytu i smitsonitu w odpadach i wysoki udział pirytu i markasytu (rys. 2).



Rys. 2. Udział węglanów Zn i Pb oraz siarczków Fe w odpadach poflotacyjnych  
 Fig. 2 Contents of Zn-Pb carbonates and Fe sulphide in postflotation wastes

Procesy przeróbki flotacyjnej nie zmieniają w zasadniczy sposób jakościowego składu rud. Wielostadialne mielenie rudy prowadzi do wzrostu udziału siarczków w drobnoziarnistych frakcjach (<0,04mm), które w znacznej części przechodzą do odpadów [5]. Odpady są wzbogacone w węglany Zn-Pb, smitsonit i cerusyt, co jest związane z ograniczoną flotowalnością tych minerałów oraz utlenieniem siarczków do form węglanowych. Do odpadów przechodzą także ziarna siarczków, których powierzchnie pokryte są wtórnymi węglanami. W procesach flotacji nie odzyskuje się siarczków żelaza, ponieważ nie jest to ekonomicznie uzasadnione, dlatego odpady są względnie wzbogacone w piryt i markasyt (rys. 2).

W składzie mineralnym odpadów dominują węglany, których udział przekracza 70%. Z kruszców dominują piryt i markasyt (ok. 14%), sfaleryt (ok. 0,8%) i galena (ok. 0,2%) [2]. Skład odpadów ulega znacznym modyfikacjom w strefach przypowierzchniowych, odpowiadających ryzosferom roślin. Zmiany są związane z przesortowaniem odpadów przez wiatr i redeponowaniem poza składowisko frakcji lekkich złożonych głównie z dolomitu, krzemionki i minerałów ilastych. Strefy te są względnie wzbogacone w ciężkie ziarna siarczków żelaza, cynku i ołowiu (tabl. 1).

Tablica 1

Udział głównych grup minerałów w odpadach ze stref ryzosferowych określony w oparciu o badania rentgenowskie

Minerały	frakcja < 40 μm	frakcja 40-63 μm
dolomit żelazisty	33	33
kalcyt	10	10
piryt i markasyt	30	27
sfaleryt	3	3
galena	śl	2
cerusyt	8	8
smitsonit	5	5
tlenki Fe (goetyt)	śl	1
kwarc	6	6
gips	1	1
siarczany Zn,Pb,Fe	śl	<1
glinokrzemiany	3	3

Względne wzbogacenie przypowierzchniowych warstw odpadów w minerały kruszczowe wpływa na wysokie zawartości cynku, ołowiu, żelaza i kadmu (tabl. 2). Znaczna część cynku, ołowiu i kadmu jest związana w stabilnych węglanach. Żelazo występujące w strefach ryzosferowych pochodzi głównie z siarczków, w mniejszym stopniu z tlenków i wodorotlenków żelaza, minerałów ilastych oraz dolomitów typu ankerytowego. Koncentracje manganu w badanych odpadach są niższe aniżeli w rudach pierwotnych (tabl. 2). Najwyższe koncentracje metali (Zn,Pb,Cd) w glebach notowane są w sąsiedztwie składowisk i wykazują związek z głównymi kierunkami transportu eolicznego [2, 3, 10].

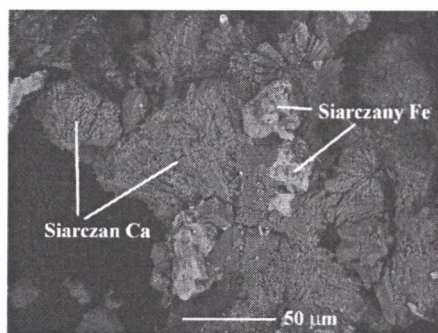
Tablica 2

Koncentracja metali w strefie ryzosferowej (0-5 cm) odpadów poflotacyjnych ze składowiska ZGH „Bukowno”

Próbka	Frakcja (μm)	Zn (%)	Pb (%)	Fe (%)	Mn (%)	Cd (ppm)
A-1	< 40	1.4815	1.7851	10.5127	0.0930	107.5
A-2	40-63	1.7642	2.6361	17.5841	0.0775	94.4
A-3	>63	1.9597	0.4095	7.3022	0.0852	104.8

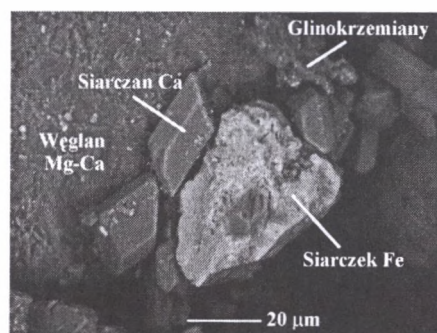
#### 4. Badania skaningowe stref ryzosferowych

W etapie wtórnym na składowisku rozwijają się procesy prowadzące do uruchamiania znacznych ilości jonów  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , które wchodzą w skład wtórnych minerałów krystalizujących w strefach przypowierzchniowych lub przenikają do wód powierzchniowych i są odprowadzane poza składowisko. W warunkach okresowego wzrostu wilgotności szczególnie intensywne jest utlenienie siarczków żelaza, prowadzące do masowego powstawania siarczanów. Nadmiar jonów siarczanowych w węglanowym środowisku odpadów jest stabilizowany w formie gipsów, tworzących kryształy i naskorupienia na korzeniach roślin (rys. 3 i 4). Dominują siarczany Ca - gipsy, podrzędnie występują siarczany Mg - epsomity. Siarczany Fe - melanteryty i rozenity są nietrwałe i nie tworzą znaczniejszych nagromadzeń. Wzrost wilgotności prowadzi do uruchomienia siarczanów i krystalizacji gipsów, które mogą tworzyć powłoki krystalizacyjne bezpośrednio na korzeniach roślin (rys. 3). Do krystalizacji gipsów dochodzi także masowo w bezpośrednim sąsiedztwie agregatów siarczkowych (rys. 4).



Rys. 3. Fragment korzenia *Silene vulgaris*.  
Składowisko odpadów poflotacyjnych.  
Obraz BSE

Fig. 3. Fragment of *Silene vulgaris* root.  
Postflotation tailings pond. BSE picture



Rys. 4. Siarczany Ca na dolomicie w odpadach  
poflotacyjnych ze strefy ryzosferowej.  
Obraz BSE

Fig. 4. Ca sulphates on dolomite in post flotation  
wastes from rhizosphere zone. BSE  
picture

## 5. Podsumowanie

Jony siarczanowe powstają w wyniku utlenienia siarczków żelaza, w mniejszym stopniu siarczków cynku i ołowiu. Powstałe w odpadach poflotacyjnych roztwory strefy wietrzenia charakteryzują się nadmiarem jonów wapniowych i magnezowych. Przewaga jonów wapniowych prowadzi do stabilizacji jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  w siarczanach wapniowych.

Krystalizacja gipsów z kwaśnych wód drenujących składowisko odbywa się na korzeniach roślin, co wskazuje na istotną rolę systemów korzeniowych w mikrodrenażu wód. Procesy te mogą mieć istotny wpływ na zdolność niektórych roślin do dalszej wegetacji.

Siarczany zawierające metale ciężkie, takie jak: Zn, Pb i Cd występują rzadko, ponieważ szybko przechodzą w stabilne formy węglanowe. Znaczna część jonów  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  wchodzi w skład smitsonitu i cerusytu i dopiero w zaawansowanych stadiach rozwoju utlenienia metale te są ługowane. W etapie wtórnym może dochodzić do rozdzielenia geochemicznego cynku od kadmu. W glebach ryzosferowych sąsiadujących ze składowiskiem obserwuje się wyraźne wzbogacenie w węglanowe minerały Zn-Pb. Submikroskopowe ziarna węglanu kadmu podobnego do otawitu stwierdzono w glebach ryzosferowych sąsiadujących ze składowiskiem [2]. Obecność wtórnych minerałów kadmu wskazuje na uruchomienie  $\text{Cd}^{2+}$  w środowisku glebowym.

Lokalnie na skarpach składowisk dochodzi do krystalizacji siarczanów magnezowych reprezentowanych przez epsomity i heksahydryty. Część jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{Fe}^{2+}$  jest odprowadzana poza składowisko wraz z wodami spływu powierzchniowego. Wody te wnikają w słabo zalkalizowane piaski czwartorzędowe, w których dochodzi do wytrącania tlenkowych minerałów żelaza. Pełna alkalizacja agresywnych wód jest możliwa dopiero zalegających głębiej utworach węglanowych triasu.

Wody spływu powierzchniowego ze składowiska są agresywne i mają cechy kwaśnego drenażu. Na powierzchni skarp składowiska drogi transportu hydraulicznego wyraźnie zaznaczają się obecnością białych i żółtawych nagromadzeń minerałów siarczanowych. W ich składzie mineralnym dominują: siarczany wapnia - gipsy, magnezu - epsomity, żelaza - rozenity, szomolnokity oraz syderotyl. Podobne procesy rozwijają się w ryzosferach gleb występujących w sąsiedztwie składowisk, gleby zawierają znaczne ilości minerałów siarczanowych powstałych na drodze krystalizacji z kwaśnych wód strefy utlenienia [2].

Zasoby bilansowych rud Zn-Pb szybko się zmniejszają, dlatego w perspektywie kilku lat Kombinat zakończy eksploatację i składowanie odpadów. Zastabilizowanie nadpoziomowego

składowiska jest możliwe w wyniku naturalnej, spontanicznej sukcesji roślinnej, jednakże dla przyspieszenia tego procesu konieczne jest przeprowadzenie sztucznych nasadzeń. Określenie skali i kierunków rozwoju procesów kwaśnego drenażu jest ważne dla poznania chemizmu stref ryzosferowych w celu prowadzenia odpowiednich zabiegów agrotechnicznych i poprawy warunków wegetacji roślin nasadzanych sztucznie lub spontanicznie zasiedlających składowiska.

## LITERATURA

1. Benzaazoua M., Kongolo M.: Physico-chemical properties of tailing slurries during environmental desulphurization by froth flotation. *Int. J. Miner. Process.* 69. 2003, p. 221–234.
2. Cabała J., Teper E., Teper L., Małkowski E., Rostański A.: Mineral composition in rhizosphere of plants grown in the vicinity of a Zn-Pb ore flotation tailings pond. Preliminary Study. *Acta Biologica Cracoviensia Series Botanica* 46. 2004, p. 65-74.
3. Cabała J., Teper E., Teper L.: Mine-waste impact on soils in the Olkusz Zn-Pb ore district (Poland). *Mine Planning and Equipment Selection*. Balkema Publ. 2004, p. 755-760.
4. Cabała J.: Występowanie minerałów kruszcowych w glebach obszarów sąsiadujących ze składowiskami odpadów poflotacyjnych rud Zn-Pb. *Zesz. Nauk. Politechniki Śląskiej* 1592, s. Górnictwo z. 256. 2003, s. 43-50.
5. 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.
6. Grodzińska-Jurczak M.: Management of industrial and municipal solid wastes in Poland *Resources, Conservation and Recycling* 32. 2001, p. 85–103.
7. Lefebvre R., Hockley D., Smolensky J., Gelin P.: Multiphase transfer processes in waste rock piles producing acid mine drainage 1: Conceptual model and system characterization. *Journal of Contaminant Hydrology* 52. 2001, p. 137–164.
8. Sracek O., Choquette M., Gelin P., Lefebvre R., Nicholson R.V.: Geochemical characterization of acid mine drainage from a waste rock pile, Mine Doyon, Quebec, Canada. *Journal of Contaminant Hydrology* 69. 2004, p. 45–71.
9. Trafas M., Gruszczyński S., Gruszczyńska J., Zawodny Z.: Zmiany własności gleb wywołane wpływami przemysłu w rejonie olkuskim. *Zeszyty Naukowe AGH. Sozologia i Sozotechnika* z. 32, 1368: 1990, s.143-161.
10. Trafas M.: Changes in the properties of post-flotation wastes due to vegetation introduced during process of reclamation. *Applied Geochemistry*, v. 11, 1-2, 1996, p. 181-185.
11. Wierzbička M.: Przystosowania roślin do wzrostu na hałdach cynkowo-ołowiowych okolic Olkusza. *Problemy Nauk Biologicznych. Kosmos* 21, nr 2255, 2002, s. 139-150.

Recenzent: dr hab. inż. Marek Pozzi, prof. Politechniki Śl.