

OPÓŹNIENIE MIGRACJI POTENCJALNIE TOKSYCZNYCH PIERWIASTKÓW (PTP) JAKO WYNIK OCHRONY ŚRODOWISKA WODNEGO W REJONACH DEPONOWANIA ODPADÓW RUD METALI

RETARDATION OF POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS (PTE) MIGRATION AS A RESULT OF THE AQUATIC ENVIRONMENT PROTECTION IN DISPOSAL SITES OF METAL ORE EXTRACTIVE WASTES

JADWIGA SZCZEPAŃSKA-PLEWA¹, IRENA TWARDOWSKA², SEBASTIAN STEFANIAK², EWA MISZCZAK²

Abstrakt. Celem przedstawionych badań jest rozpoznanie zdolności barierowych siarczkowych odpadów wydobywczych (na przykładzie krzemianowych odpadów z flotacji rudy miedzi) w stosunku do metali generowanych w strefie przypowierzchniowej składowiska (strefa intensywnego wietrzenia) i migrujących w warstwie odpadów wraz z infiltrującymi wodami opadowymi. Badania prowadzono, jako przepływowe, w symulowanym 4-letnim cyklu, w kolumnie wypełnionej odpadami o miąższości 1 m. Odpady wypełniające kolumnę zasilano porcjowo symulowanym polimetalicznym roztworem ARD (*Acid Rock Drainage*) o pH 1,5 i najwyższych stężeniach metali: Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn, przyjętych na podstawie opublikowanych danych dla odpadów wydobywczych. Stwierdzono wysoką zdolność wiązania w odpadach Cu, Cr, Fe i Pb, w szczególności w zakresie pH wycieku > 6. Zdolność odpadów do sorbowania Cd, migrującego z wodami infiltracyjnymi ze strefy wietrzenia, jest również stosunkowo wysoka, jednakże z uwagi na niepełne wiązanie może następować przekroczenie dopuszczalnego stężenia. Odpady te wykazały natomiast praktyczny brak właściwości wiążących w stosunku do Mn oraz słabe wiązanie Ni i Zn. Występowanie tych metali w wyciekach ze składowiska powinno zatem stanowić czynnik kontrolny decydujący o zakresie i skali przedsięwzięć prewencyjnych i ich efektywności. Uwzględnienie opóźnienia migracji metali wywołanego sorpcją w warstwie odpadów pozwoli na odpowiednie planowanie budowy składowiska i rozwiązań technicznych dla ochrony jakości wód podziemnych.

Słowa kluczowe: siarczkowe odpady wydobywcze, migracja metali, właściwości sorpcyjne odpadów, planowanie budowy składowiska, ochrona wód podziemnych.

Abstract. The study was aimed to elucidating barrier capacity of sulfide extractive wastes (exemplified in silicate waste from floatation dressing of copper ore) with respect to metals generated in the weathering zone, which migrate in a waste layer with infiltration waters. It was carried out as a flow-through long-term experiment in the simulated 4-years' cycle in a column of waste 1 m thick, to which doses of simulated polymetallic ARD (Acid Rock Drainage) of pH 1.5 and the highest environmentally relevant concentrations of metals: Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn were applied. The waste showed high binding capacity with respect to Cu, Cr, Fe and Pb, in particular at leachate pH > 6.0. Waste sorption capacity for Cd appeared to be also relatively high, although exceeding MCL (Maximum Contaminant Level) due to incomplete binding might be a critical factor. The practical lack of binding properties of the waste for Mn, and poor binding of Ni and Zn was though observed. Occurrence of these metals in the leachate from a waste dump should thus be considered as a factor determining the range and scale of prevention measures and their efficiency. Giving consideration to retardation of metal migration due to sorption in a waste layer would allow adequate planning of a waste dump construction program and technical solutions for protection of a groundwater chemical status.

Key words: sulfidic extractive wastes, metal migration, sorption capacity of waste, planning of waste dump construction, groundwater protection.

¹ Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica w Krakowie, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; e-mail: jsz@agh.edu.pl

² Polska Akademia Nauk, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska, ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze; e-mail: irena@ipis.zabrze.pl

WSTĘP

Europejski sektor przemysłu wydobywczego odgrywa raczej marginalną rolę w światowym wydobyciu rud metali, partycypując w produkcji światowej w ok. 3% (Brown i in., 2010, US Geol. Survey, 2011). Poziom wydobycia w znacznej mierze zależy od zasobów eksploatacyjnych, które na kontynencie europejskim na ogół uległy znacznemu wyczerpaniu, w tym np. rudy cynkowo-ołowiowe w Polsce. Jednakże, szereg europejskich krajów uczestniczy w światowym wydobyciu rud metali w ilości ponad 1%, będąc znaczącymi producentami niektórych z nich, np. na Turcję przypada 8,1% produkcji światowej chromu, Norwegia uczestniczy w produkcji 7,1% tytanu, Polska – 5,4% srebra i 2,8% miedzi (Brown i in., 2010). Podsumowując obecny stan górnictwa rud metali w Polsce, należy stwierdzić, że aktualnie aktywnie prowadzona jest eksploatacja i przeróbka rud miedzi. Produktem końcowym jest miedź elektrolityczna w ilości ok. 0,4 mln t w 2009 r., co stanowi około 30% całkowitej ilości miedzi produkowanej w Europie.

W procesie flotacyjnego wzbogacania rud metali nieżelaznych powstają zróżnicowane ilości odpadów, ogólnie wielokrotnie większe od ilości wyprodukowanego rafinowanego metalu. W wyniku produkcji miedzi w Polsce w ilości około 0,4 mln t w 2009 r. powstało 29,6 mln t odpadów flotacyjnych, co oznacza około 75 t odpadów przypadających na każdą tonę wyprodukowanego metalu. Z tej ilości, odzyskowi poddano 68,1%, głównie do budownictwa inżynierskich, w tym do budownictwa drogowego. Na składowiskach natomiast nagromadzono dotychczas 601,2 mln t odpadów, co stanowi 34,5% całkowitej ilości odpadów nagromadzonych (GUS, 2010).

Mimo znacznej i stale rosnącej ilości badań, problem długoterminowego oddziaływania na środowisko wodne, a w szczególności na wody podziemne siarczkowych odpadów przemysłu wydobywczego, w tym z wydobycia rud metali w różnych stadiach ich ekspozycji na warunki atmosferyczne, nie jest dostatecznie rozpoznany i wymaga wyjaśnienia. Między innymi odpadowy siarczkowy materiał skalny, z uwagi na obecność składników posiadających właściwości sorpcyjne (minerały ilaste, węglany, tlenki żelaza i manganu, siarczki, substancja organiczna) poza uwalnianiem Potencjalnie Toksycznych Pierwiastków (PTP) może posiadać również zdolność ich wiązania. Procesy wietrzeniowe i generacja kwaśnych wycieków (ARD – *Acid Rock Drainage*) wzbogaconych w metale (PTP) nie przebiegają z jednakową intensywnością w całej warstwie materiału. Z reguły są one najintensywniejsze w warstwie przypowierzchniowej bezpośrednio wyekspozowanej na działanie czynników atmosferycznych, natomiast dolne warstwy tych samych odpadów mogą powodować opóźnienie migracji metali wywołane sorpcją. Celem przedstawionych badań jest rozpoznanie przebiegu procesu opóźnienia migracji metali w warstwie wybranych odpadów z wydobycia rud metali nieżelaznych, a więc zdolności barierowych samych odpadów w stosunku do metali generowanych w strefie wietrzenia i migrujących w głąb warstwy odpadów wraz z wodami infiltracyjnymi. Pozwoli to na odpowiednie planowanie budowy składowiska i rozwiązań technicznych dla ochrony stanu chemicznego wód podziemnych.

ODPADY WYDOBYWCZE – STAN PRAWNY

Odpady z przemysłu wydobywczego należą do odpadów o dużej objętości. Z reguły, we wszystkich stadiach ich gospodarczego wykorzystania (głównie do budownictwa inżynierskiego) i deponowania na składowiskach powierzchniowych, nadpoziomowych są one wyekspozowane na działanie warunków atmosferycznych. W przeważającej części, odpady z przemysłu wydobywczego, w tym odpady z wydobycia i wzbogacania rud metali nieżelaznych zawierają niestabilne geochemicznie siarczki, które w wyniku ekspozycji na warunki atmosferyczne ulegają determinowanemu kinetycznie procesowi utleniania siarczków, wraz z możliwością tworzenia się kwaśnych wycieków (ARD – *Acid Rock Drainage*) i uwalniania się metali śladowych po wyczerpaniu się zdolności buforującej, tj. przesuniętego w czasie wzrostu ilościowego i jakościowego potencjału zanieczyszczenia środowiska wodnego (Appelo, Postma, 2007). W następstwie przebiegu tych procesów, czynne i zamknięte składowiska odpadów wydobywczych oraz budowle inżynierskie wykonane z tych

materiałów stanowią wieloletnie ogniska zanieczyszczenia wód, głównie podziemnych, czyniące je niezdatnymi do użytku (Szczepańska i Twardowska, 2004). Europejskie górnictwo, w tym polskie, jest obecnie prawnie zobligowane do uwzględnienia wymogów ochrony środowiska w ciągu całego cyklu życia kopalni. Odnosi się to również do wytwarzanych przez kopalnię odpadów. Konstrukcja bezpiecznych dla środowiska składowisk odpadów siarczkowych generujących ARD lub budowli inżynierskich wykonanych z tych odpadów, ma na celu spełnienie wymogów stawianych przez obowiązujące dokumenty prawne UE, w tym Dyrektywę 2006/21/EC o odpadach wydobywczych, Ramową Dyrektywę Wodną 2000/60/EC oraz Dyrektywę dla wód podziemnych 2006/118/EC, jak również implementujące te dokumenty ustawy i rozporządzenia polskie: Ustawę z dn. 10 lipca 2008 r. o odpadach wydobywczych (Dz. U. 2008. 138. 865), Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 20 sierpnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji stanu jednolitych części wód

powierzchniowych (Dz.U. 2008.162.1008) oraz Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 23 lipca 2008 w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu wód podziemnych (Dz.U. 2008.143.896).

Stosowane obecnie w kraju rozwiązania konstrukcyjne nie chronią środowiska wodnego przed degradacją jakości, a więc nie spełniają wymagań określonych przez wymienione dokumenty prawne. Wiąże się z tym konieczność opracowania i optymalizacji parametrów skutecznych i ekonomicznych barier (warstw) ochronnych do zastosowania w czynnych, reeksploatowanych i zamkniętych składowiskach siarczkowych odpadów wydobywczych oraz konstrukcjach inżynie-

ryjnych wykonanych z tych odpadów, zapewniających skuteczne zapobieganie procesowi utleniania siarczków i generacji nowych ładunków zanieczyszczeń oraz zakwaszania odcieków, jak również wiązanie zanieczyszczeń migrujących w strumieniu wód infiltracyjnych. Warunkiem opracowania efektywnych barier jest pełna znajomość procesów zachodzących w warstwie odpadów, a także zdolność samych odpadów zdeponowanych na składowisku do opóźnienia migracji zanieczyszczeń wynoszonych ze strefy przypowierzchniowej przez infiltrujące wody opadowe i przemieszczających się dalej w profilu pionowym warstwy odpadów.

MATERIAŁ I METODY BADAWCZE

MATERIAŁ BADAWCZY

Jako typowe odpady z przemysłu wydobywczego rud metali nieżelaznych wybrano odpady z flotacyjnego wzbogacania piaskowcowych rud miedzi.

W składzie granulometrycznym odpadów wytwarzanych z rudy piaskowcowej udział frakcji ziarnowej $< 0,06$ mm stanowi 62–66 %. Znaczny jest także udział frakcji $> 0,2$ mm, wynosi on około 8%.

W średnim składzie mineralnym odpadów powstałych w wyniku flotacji rudy piaskowcowej przeważa kwarc (44,4%), podrzędnie minerały węglanowe – dolomit (29,9%) i kalcyt (7,7%), natomiast krzemiany/glinokrzemiany stanowią około 16–17%. Siarka występuje głównie w postaci siarczków (S_2) w ilości 0,34–0,80%, a podrzędnie jako siarczany ($S_{SO4} = 0,12$ –0,14%). Odpady zawierają również metale, głównie Fe (0,53–0,86%) i Cu (0,10–0,21%), w mniejszej ilości Pb (0,013–0,030%) oraz As, Cd, Zn, Ni, Mo i V na poziomie 10^{-3} – 10^{-5} %. Pierwiastki te występują głównie w formie prostych i mieszanych siarczków, w tym miedź w postaci chalkozynu (Cu_2S), bornitu (Cu_5FeS_4), chalkopirytu ($CuFeS_2$) i kowelinu (CuS). Ołów jest obecny w postaci galeny PbS , a cynk i nikiel – jako siarczki lub krzemiany.

STANOWISKO BADAWCZE

Badania przeprowadzono na stanowisku badawczym składającym się z kolumny lizymetrycznej wykonanej z niereaktywnego materiału o średnicy wewnętrznej 0,30 m i wysokości efektywnej 2,0 m. Wypełnienie kolumny stanowiły krzemianowe gruboziarniste odpady flotacyjne ze wzbogacania rud miedzi. Miąższość warstwy odpadów wynosiła 1 m, a ich masa 70 kg. Odpady umieszczono na podsypce z gruboziarnistego piasku i żwiru.

Wielkość dawki jednostkowej roztworu symulującej przepływ wód infiltracyjnych odpowiadała średniodobowej sumie opadów atmosferycznych, dla dni z opadami z wielolecia pomnożonych przez wskaźnik infiltracji. Wyznaczona

w ten sposób dawka jednostkowa roztworu infiltracyjnego podawanego na kolumnę wynosiła 2,59 mm, co w przeliczeniu na powierzchnię kolumny wynosi 183 ml/dobę.

SKŁAD CHEMICZNY ROZTWORU WEJŚCIOWEGO PODAWANEGO NA KOLUMNY

Przyjęto symulowany skład chemiczny roztworu podawanego na kolumnę odpowiadający najbardziej niekorzystnym rzeczywistym wartościom odczynu pH i stężeniom jonów metali, stwierdzonym na podstawie przeglądu opublikowanych danych dotyczących generacji ARD w przemyśle wydobywczym (Szczepańska, Twardowska, 2004; Syposz-Luczak, 2007). Charakterystykę hydrochemiczną symulowanego roztworu wejściowego ARD przedstawiono w [tabeli 1](#). Przeprowadzony eksperyment pozwolił na określenie

Tabela 1

Stężenia C_0 [mg/dm³] oraz całkowite ładunki jonów [mg/kg] wprowadzone do kolumny w symulowanym ARD – wejściowym roztworze infiltracyjnym o pH 1,5

Ion concentrations C_0 , [mg/dm³] and loads [mg/kg] in simulated ARD – input infiltrating solution at pH 1.5

Składnik chemiczny	C_0 stężenie w roztworze wejściowym	Całkowity wprowadzony ładunek
SO ₄	18276	22939
NO ₃	620	1089
Mn	241,8	424,9
Ni	241,1	423,6
Zn	230,2	404,5
Cd	48,32	84,89
Cu	221,0	388,3
Cr	179,2	314,8
Fe	680,4	1195
Pb	1,09	1,915

właściwości sorpcyjnych materiału przy zastosowaniu ekstremalnie niekorzystnego (*worst case*) symulowanego składu chemicznego strumienia wód infiltracyjnych podawanych na kolumnę wypełnioną odpadami poflotacyjnymi ze wzbogacania rud miedzi.

Dla przygotowania roztworów zostały użyte siarczany metali (Fe, Mn, Cd, Cu, Ni i Zn), a Cr i Pb wprowadzono w postaci azotanów, jako odczynniki czyste (producent POCH Gliwice) oraz wodę destylowaną. Do adjustacji pH do wartości pH 1,5 użyto H_2SO_4 cz.d.a. Roztwory po przygotowaniu przechowywano w grubościennych pojemnikach polietylenowych PELD. Stężenia metali w roztworze magazynowanym w pojemnikach kontrolowano każdorazowo przy podawaniu roztworu na kolumnę.

METODYKA I CYKL BADAWCZY

Badania przeprowadzono w pełnym symulowanym 4-letnim cyklu (48 miesięcy), przy 2-krotnej kompresji czasowej

cyklu badawczego, tj. dozując dawkę dobową 2-krotnie w ciągu doby, przy zachowaniu jednak warunków przepływu roztworów przez warstwę materiału zbliżonych do rzeczywistych. Zastosowano porcjowe podawanie roztworu na kolumnę oraz pionowy przepływ w warunkach strefy aeracji (infiltracja wód opadowych).

Wycieki z kolumn zbierano do butelek polietylenowych PELD, jako moduły odpowiadające sumie symulowanych wycieków 2-tygodniowych i analizowano ich skład chemiczny, w tym pH oraz stężenia metali: Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn, w laboratorium hydrogeochemicznym Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej AGH (Certyfikat Akredytacji nr AB 1050) przy użyciu ICP-MS (Perkin Elmer SCIEXTM) zgodnie z PN-EN ISO 17294-1:2007 i PN-EN ISO 17294-2:2006.

Badania prowadzono do całkowitego zakończenia procesu wiązania metali wraz z fazą przejścia dla metali najbardziej labilnych. Pozwoliło to na przeprowadzenie pełnego rozpoznania właściwości barierowych odpadów.

WYNIKI I DISKUSJA

Na podstawie pomiarów stężeń metali: Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn oraz objętości wprowadzanych każdorazowo roztworów i odprowadzanych wycieków obliczano ładunki metali wprowadzanych i odprowadzanych w wyciekach z kolumny oraz ich sumy (całkowite ładunki), a z różnicy ładunków wprowadzonych i odprowadzonych z kolumny wyznaczano ładunki poszczególnych składników zatrzymywanych w kolumnie lub uwalnianych z kolumny (wielkości sorpcji/desorpcji oraz sorpcji całkowitej). Zdolność barierową odpadów w odniesieniu do poszczególnych metali określono, porównując przebieg wiązania/uwalniania składników w badanym układzie oraz sumy ładunków związanych w odniesieniu do jednostki masy badanych siarczkowych odpadów z flotacji rud miedzi. Ponieważ przedmiotem badań jest odpad siarczkowy, w założeniu generujący ARD, o przyjętym symulowanym składzie (jako roztwór podawany na kolumnę), ale również posiadający zdolność do generacji ARD i uwalniania metali, obliczona w ten sposób skuteczność redukcji ARD w materiale może być mniejsza od rzeczywistej, co stanowi margines bezpieczeństwa. Odniesienie ładunków zatrzymywanych lub uwalnianych z ARD do masy wypełnienia, jakim są odpady siarczkowe, pozwala na jednoznaczną i klarowną ocenę opóźnienia migracji wywołanego sorpcją na odpadach, czyli ich zdolności barierowej.

Przebieg wiązania/uwalniania badanych składników z roztworu symulującego ARD na badanej kolumnie lizymetrycznej, wypełnionej odpadami krzemianowymi z flotacji rud miedzi w symulowanym cyklu 4-letnim, przedstawiono w postaci graficznej, jako wielkość stężeń metali w wyciekach z kolumny (fig. 1A, 2A) oraz ładunki tych metali

wiązane lub uwalniane z materiału w różnych fazach procesu (fig. 1B, 2B).

W tabelach 2 i 3 zestawiono natomiast sumaryczne ładunki badanych metali zatrzymywane lub uwalniane z materiału w głównych fazach sorpcji/desorpcji (faza pełnej sorpcji, faza przejścia, faza desorpcji), wraz z określeniem zakresu pH dla poszczególnych faz oraz udziału każdej fazy w wiązaniu metalu.

Wyniki te wskazują jednoznacznie, że odpady krzemianowe z flotacji rud miedzi cechują się znaczną zdolnością wiązania metali, jednakże wyraźnie zróżnicowaną w zależności od ich ruchliwości w środowisku. Metale uznawane powszechnie za labilne, tj. Mn, Ni, Zn i Cd, również w przypadku odpadów z flotacji miedzi są wiązane w najmniejszej ilości oraz najslabiej i wykazują podatność do desorpcji, ze względu na konkurencyjne działanie innych jonów w polimetalicznym roztworze, podstawiających te jony w ośrodkach sorpcyjnych. (fig. 1, tab. 2) Pod względem podatności do wiązania na badanych odpadach, metale te mogą być uszeregowane w sekwencji wzrastającej: $Mn < Ni < Zn < Cd$. Cechują się one bardzo krótką fazą sorpcji całkowitej, od 1,5 dla Mn i dłuższą w przypadku Cd – 11 miesięcy. W tej fazie zostaje związane zaledwie od kilkunastu (Mn, Zn, Ni) do ok. 30% całkowitego ładunku zasorbowanego (Cd). Większa część sorbowanego ładunku przypada na fazę przejścia, trwającą od 20 (Mn) do 37 miesięcy (Ni, Zn). Cd był wiązany w całym okresie badawczym, jednakże w ostatnim roku intensywność wiązania tego metalu konsekwentnie spadała, sygnalizując zakończenie procesu sorpcji (fig. 1). Sorpcja Ni, Mn i Zn wykazywała przy tym charakterystyczny przebieg, cechujący się szybkim wzrostem stężeń w wycieku po fazie sorpcji całkowitej,

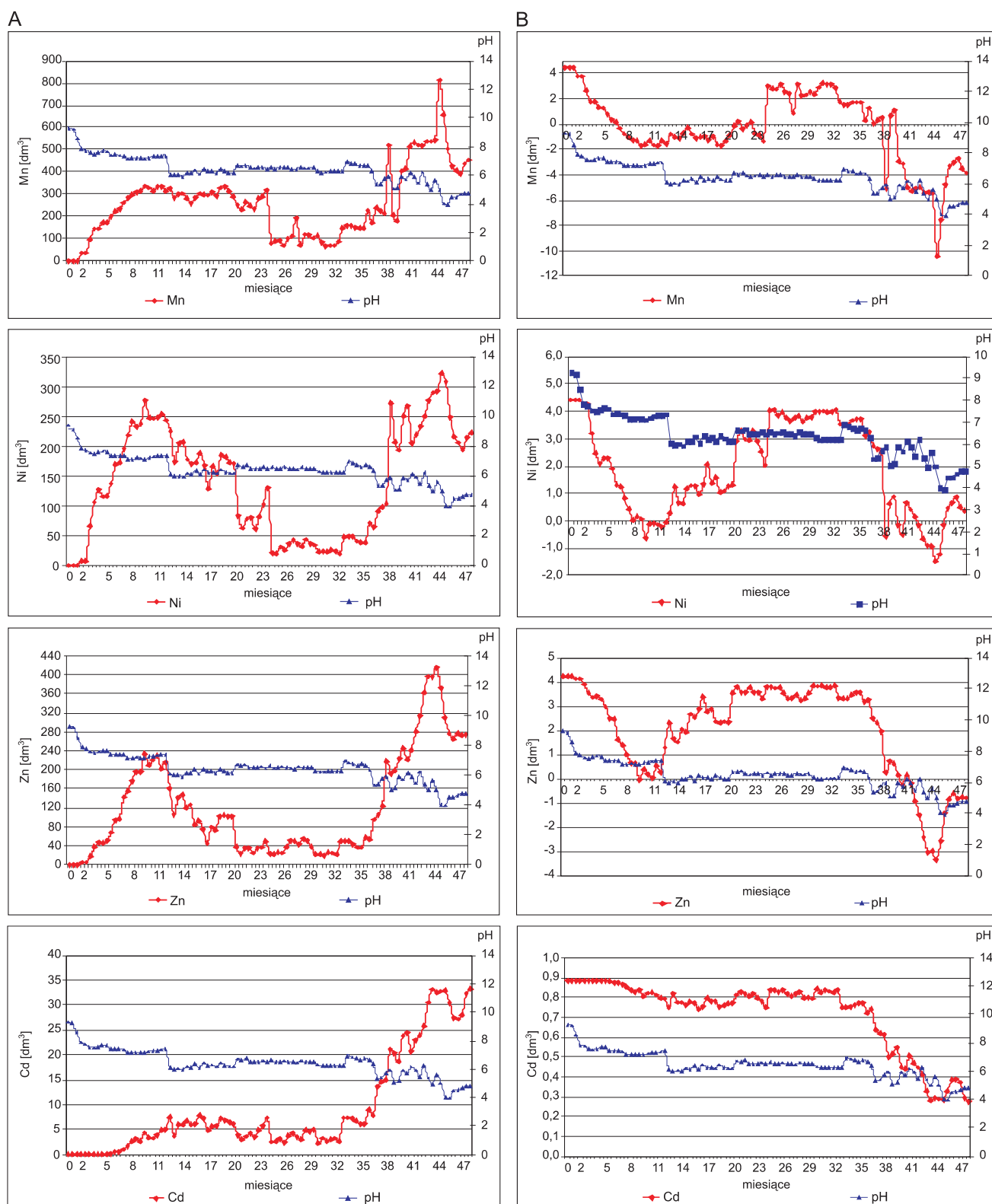


Fig. 1. Przebieg wiązania/uwalniania labilnych metali: Mn, Ni, Zn i Cd z symulowanego roztworu ARD w warstwie krzemianowych odpadów z flotacyjnego wzbogacania rud miedzi w symulowanym cyklu 4-letnim: A – pH i stężenia metali w wycieku [mg/dm³]; B – pH i sorbowane/desorbowane ładunki metali [mg/kg]

Pattern of binding/release of labile metals: Mn, Ni, Zn and Cd from simulated ARD solution onto the layer of silicate waste from floatation dressing of copper ore in simulated 4-years' cycle:
A – pH and metal concentration in leachate [mg/dm³]; B – pH and sorbed/desorbed metal loads [mg/kg]

szczególnie intensywnym w przypadku Mn, kiedy to stężenia tego metalu w wycieku przekraczały około 50% zawartość w roztworze wejściowym oraz następowało jego uwalnianie z matrycy przy pH wycieku $> 6,0$. Po około rocznym okresie nastąpiło odbudowanie zdolności sorpcyjnych materiału w stosunku do Mn, trwającego do kolejnego okresu desorpcji równoległe do zakwaszania odcieku (fig. 1).

W przebiegu wiązania Ni i Zn nie zaobserwowano wystąpienia desorpcji po fazie sorpcji całkowitej, jednakże również te metale wykazywały maksymalną sorpcję w fazie przejścia, po okresowym znaczącym spadku efektywności wiązania występującym, podobnie jak w przypadku Mn, bezpośrednio po fazie sorpcji całkowitej. Słabą intensywność wiązania Ni i Zn na odpadach i desorpcję Mn należy

przypisać silnemu oddziaływaniu konkurencyjnemu innych jonów występujących w wejściowym roztworze polimetalicznym (Fe, Cr i Cu) i podstawianiu tych jonów w ośrodkach sorpcyjnych, jak również rozpuszczaniu się węglanów przy spadku pH, gdyż w wiązaniu jonów labilnych dominującą rolę odgrywają wiązania elektrostatyczne, pozycje jonowymienne oraz frakcja węglanowa. Pozostaje natomiast do wyjaśnienia mechanizm ponownego wzrostu wiązania Mn, Ni i Zn na badanych odpadach, wskazujący na udostępnienie nowych ośrodków sorpcji. W przypadku Cd zmian intensywności wiązania w fazie przejścia praktycznie nie stwierdzono.

Efektywność sorpcji Mn na badanych odpadach była niższa i wyniosła w obydwu fazach zaledwie około 45%

Tabela 2

Zmiany pH wycieku i sumaryczne ładunki labilnych metali: Mn, Ni, Zn i Cd [mg/kg] wiązane/uwalniane w warstwie badanych odpadów krzemianowych z flotacji rud miedzi w głównych fazach sorpcji/desorpcji z symulowanego roztworu ARD o pH 1,5 w pełnym cyklu badawczym

Changes of leachate pH and total loads of labile metals: Mn, Ni, Zn and Cd bound/released onto the layer of studied silicate waste from floatation dressing of copper ore in the major phases of sorption/desorption (phase of full sorption, break-through phase, desorption phase) from simulated ARD solution at pH 1.5 in the full studied cycle

pH=1,5	Faza sorpcji całkowitej	Faza przejścia	Suma sorpcji	Desorpcja
Mangan $C_0(\text{Mn}) = 241,8 \text{ mg/dm}^3$				
Ładunek wprowadzony [mg/kg]	13,27	177,08	190,36	234,63
Sorpcja: mg/kg	13,27	71,57	84,84	116,95
cmol(+)/kg	0,048	0,259	0,307	0,423
% sumy sorpcji	15,64	84,36	100	>100
% ład. wpr.	100	40,42	44,57	49,8
Okres (miesiące)	1,5	20	21,5	26,5
Zakres pH	9,29–8,55	7,86–5,15	9,29–5,15	7,35–4,76
Nikiel $C_0(\text{Ni}) = 241,1 \text{ mg/dm}^3$				
Ładunek wprowadzony [mg/kg]	22,06	322,08	344,14	79,42
Sorpcja: mg/kg	21,80	163,06	184,86	4,06
cmol(+)/kg	0,074	0,556	0,627	0,014
% sumy sorpcji	11,79	88,21	100	2,20
% ład. wpr.	98,82	50,63	53,7	5,11
Okres (miesiące)	2,5	36,5	39	9
Zakres pH	9,29–7,75	7,56–5,45	9,29–5,45	7,12–3,94
Cynk $C_0(\text{Zn}) = 230,2 \text{ mg/dm}^3$				
Ładunek wprowadzony [mg/kg]	25,28	311,84	337,12	67,42
Sorpcja: mg/kg	24,8	190,8	215,6	19,5
cmol(+)/kg	0,076	0,584	0,66	0,06
% sumy sorpcji	11,5	88,50	100	9,04
% ład. wpr.	98,08	61,18	63,95	28,92
Okres (miesiące)	3	37	40	8
Zakres pH	9,29–7,56	7,48–5,91	9,29–5,91	5,69–4,76
Kadm $C_0(\text{Cd}) = 48,32 \text{ mg/dm}^3$				
Ładunek wprowadzony [mg/kg]	19,45	65,42	84,87	–
Sorpcja: mg/kg	18,95	45,60	64,55	–
cmol(+)/kg	0,034	0,081	0,115	–
% sumy sorpcji	29,36	70,64	100	–
% ład. wpr.	97,43	69,70	76,09	–
Okres (miesiące)	11	37	48	–
Zakres pH	9,29–7,32	7,35–5,92	9,29–5,92	–

ładunku wprowadzonego, natomiast wielkość desorpcji w całym okresie badawczym przekroczyła wielkość ładunku związanego. Sorpcję Ni na odpadach również można uznać za dość niską (sięgającą 54% ładunku wprowadzonego w obydwu fazach, przy wystąpieniu stałego procesu desorpcji przy $\text{pH} < 5,45$). Efektywność wiązania Zn jest natomiast zadawalającą (64% ładunku wprowadzonego w obydwu fazach). Tym niemniej, okresowe wysokie stężenia Zn w wycieku występujące po okresie sorpcji całkowitej są bardzo niekorzystne z punktu widzenia planowania zakresu i harmonogramu przedsięwzięć ochronnych. Uwalnianie Zn z materiału następuje przy $\text{pH} < 5,69$. Sorpcja Cd na rozpatrywanych odpadach jest natomiast stosunkowo wysoka (76% ładunku wprowadzonego). Nie stwierdzono też wystę-

powania desorpcji Cd w pełnym zakresie pH wycieku, zatem daje to podstawy do uwzględnienia sorpcji Cd na rozpatrywanym materiale odpadowym przy opracowywaniu długoterminowego harmonogramu i koncepcji ochrony wód w rejonie lokalizacji składowisk (tab. 2).

Pozostałe badane metale (Cu, Cr, Fe i Pb) wprowadzane na kolumnę zostały związane w badanych odpadach praktycznie w całości w fazie sorpcji całkowitej, w pełnym zakresie pH wycieku, tj. od pH 9,29 do 4,76 (przy pH 1,5 roztworu wejściowego) (fig. 2, tab. 3). W końcowej fazie okresu badawczego przy odczynie w zakresie $\text{pH} < 6,0$ –4,76 wystąpiła niewielka destabilizacja stężeń tych metali w wycieku, wskazująca na tendencję do zakończenia fazy sorpcji całkowitej przy dalszym spadku pH (fig. 2).

Tabela 3

Zmiany pH wycieku i sumaryczne ładunki Cu, Cr, Fe i Pb (mg/kg) związane/uwalniane w warstwie badanych odpadów krzemianowych z flotacji rud miedzi w głównych fazach sorpcji/desorpcji z symulowanego roztworu ARD o pH 1,5 w pełnym cyklu badawczym

Changes of leachate pH and total loads of Cu, Cr, Fe i Pb bound/released onto the layer of studied silicate waste from floatation dressing of copper ore in the major phases of sorption/desorption (phase of full sorption, break-through phase, desorption phase) from simulated ARD solution at pH 1.5 in the full studied cycle

pH=1,5	Faza sorpcji całkowitej	Faza przejścia	Suma sorpcji	Desorpcja
Miedź $C_0(\text{Cu}) = 221 \text{ mg/dm}^3$				
Ładunek wprowadzony [mg/kg]	388,3	–	388,3	–
Sorpcja: mg/kg	388,2		388,2	
cmol(+)/kg	1,222	–	1,222	–
% sumy sorpcji	100		100	
% ład. wpr.	100		100	
Okres (miesiące)	48	–	48	–
Zakres pH	9,29–4,76	–	9,29–4,76	–
Chrom $C_0(\text{Cr}) = 179,2 \text{ mg/dm}^3$				
Ładunek wprowadzony [mg/kg]	314,8	–	314,8	–
Sorpcja: mg/kg	314,8		314,8	
cmol(+)/kg	1,817	–	1,817	–
% sumy sorpcji	100		100	
% ład. wpr.	100		100	
Okres (miesiące)	48	–	48	–
Zakres pH	9,29–4,76	–	9,29–4,76	–
Żelazo $C_0(\text{Fe}) = 680,4 \text{ mg/dm}^3$				
Ładunek wprowadzony [mg/kg]	1195	–	1195	–
Sorpcja: mg/kg	1192		1192	
cmol(+)/kg	4,268	–	4,268	–
% sumy sorpcji	100		100	
% ład. wpr.	99,72		99,72	
Okres (miesiące)	48	–	48	–
Zakres pH	9,29–4,76	–	9,29–4,76	–
Ołów $C_0(\text{Pb}) = 1,09 \text{ mg/dm}^3$				
Ładunek wprowadzony [mg/kg]	1,915	–	1,915	–
Sorpcja: mg/kg	1,904		1,904	
cmol(+)/kg	0,002	–	0,002	–
% sumy sorpcji	100		100	
% ład. wpr.	99,43		99,43	
Okres (miesiące)	48	–	48	–
Zakres pH (pH range)	9,29–4,76	–	9,29–4,76	–

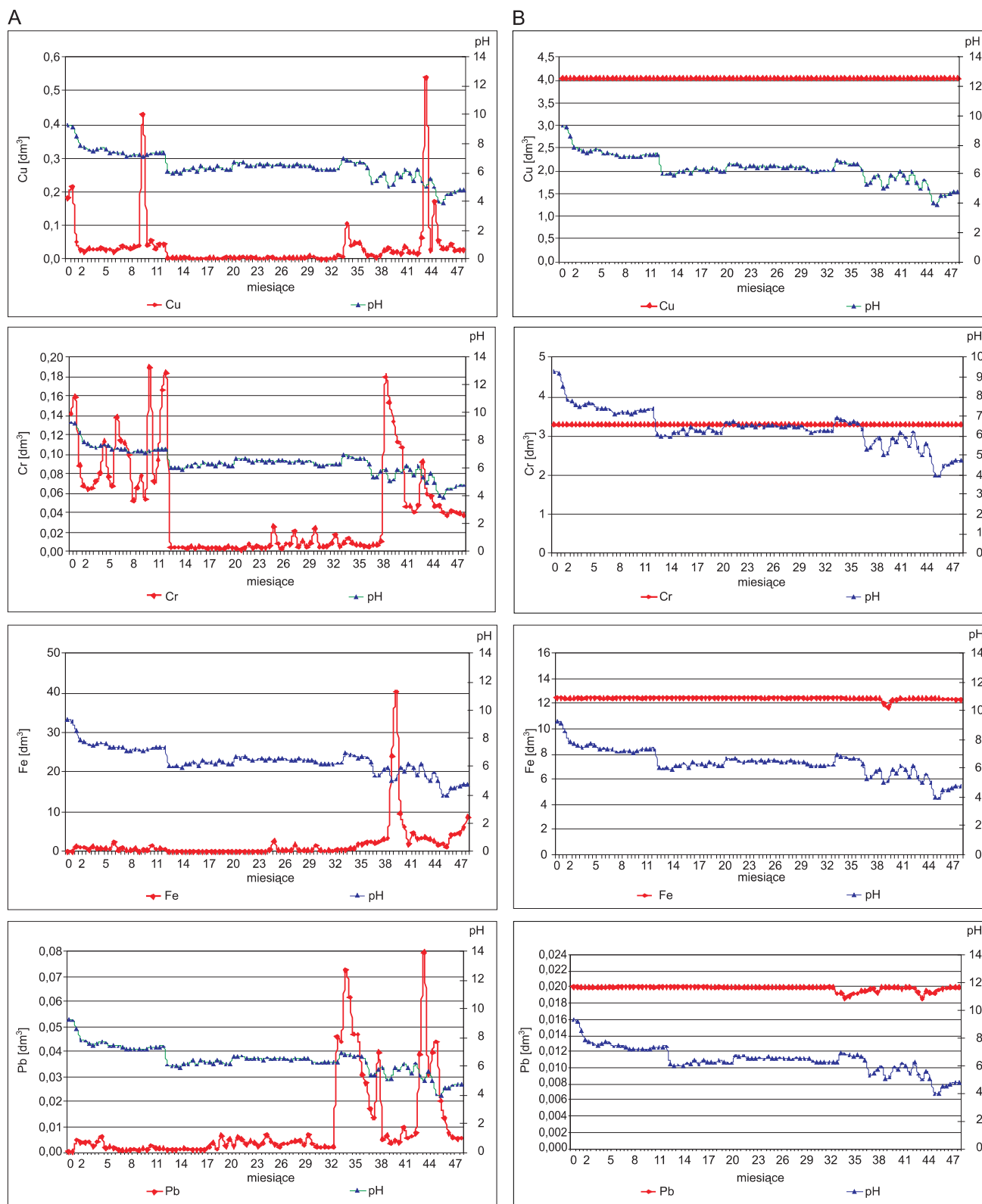


Fig. 2. Przebieg wiązania Cu, Cr, Fe i Pb z symulowanego roztworu ARDw warstwie krzemianowych odpadów z flotacyjnego wzbogacania rud miedzi w symulowanym cyklu 4-letnim:

A – pH i stężenia metali w wycieku [mg/dm^3]; B – pH i sorbowane ładunki metali [mg/kg]

Pattern of Cu, Cr, Fe and Pb binding from simulated ARD solution onto the layer of silicate waste from floatation dressing of copper ore in simulated 4-years' cycle:

A – pH and metal concentration in leachate [mg/dm^3]; B – pH and sorbed metal loads [mg/kg]

WNIOSKI

Biorąc pod uwagę użycie do badań roztworu wejściowego o maksymalnie niekorzystnych parametrach (pH 1,5, stężenia Cu, Cr, Pb, i Fe na najwyższym stwierdzonym poziomie), można stwierdzić, że w odniesieniu do wymienionych metali zagrożenie ich uwalniania ze składowisk krzemianowych odpadów z produkcji miedzi, szczególnie przy ograniczeniu strefy wietrzenia do warstwy bezpośrednio powierzchniowej składowiska, praktycznie nie będzie występowało, o ile odczyn wycieku nie spadnie do $\text{pH} < 6,0$. Zdolność odpadów do sorbowania Cd, migrującego z wodami infiltracyjnymi ze strefy wietrzenia, jest również stosunkowo wysoka,

aczkolwiek z uwagi na niepełne wiązanie czynnikiem krytycznym może być przekroczenie dopuszczalnego stężenia. Natomiast, z uwagi na praktyczny brak właściwości wiążących odpadów w stosunku do Mn, oraz słabe wiązanie Ni i Zn, występowanie tych metali w wyciekach ze składowiska powinno stanowić czynnik kontrolny decydujący o zakresie i skali przedsięwzięć prewencyjnych i ich efektywności.

Niniejsza praca została sfinansowana w ramach projektu badawczego rozwojowego MNiSW Nr RO902802 oraz częściowo w ramach badań statutowych AGH Nr 1111140139.

LITERATURA

- APPELO C.A.J., POSTMA D., 2007 — Geochemistry, groundwater and pollution. 2nd edition. A.A. Balkema Publishers, Leiden, The Netherlands.
- BROWN, T. J., IDOINE N. E., BIDE T., MILLS A. J., HOBBS S. F., 2010 — European mineral statistics 2004–08. British Geological Survey, UK
- GUS – GŁÓWNY URZĄD STATYSTYCZNY, 2010 — Ochrona Środowiska 2010. Zakł. Wyd. Statyst., Warszawa.
- SYPOSZ-LUCZAK B., 2007 — Ocena zagrożenia jakości wód podziemnych w otoczeniu likwidowanych kopalń rud cynku i ołowiu na przykładzie regionów Chrzanowskiego i Olkuskiego. Rozprawa doktorska. Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków 2007.
- SZCZEPAŃSKA J., TWARDOWSKA I., 2004 — III.6 Mining waste. *W*: Solid waste: assessment, monitoring and remediation (red. I. Twardowska i in.). *Waste Manag.*, ser., 4 (C): 319–385.
- US GEOLOGICAL SURVEY, 2011 — Mineral Commodity Summaries 2011. US Geological Survey.

SUMMARY

To elucidate barrier capacity of sulfide extractive wastes with respect to metals generated in their weathering zone and migrating through a waste layer with infiltrating waters, a long-term (2 years') flow-through column experiment with use of silicate waste from flotation dressing of copper ore was carried out. In the waste, particle size < 0.06 mm prevailed (62–66%). The major mineral components were quartz (44%), dolomite (30%) and calcite (8%), and silicate/alumino-silicate minerals (16–17%). The sulfidic sulfur occurred in the range 0.3–0.8% wt., while metals were present mostly as sulfides, in the range from a fraction of % (Fe, Cu) to 10–5%. To the waste layer 1 m thick, average daily infiltration doses of simulated polymetallic ARD (Acid Rock Drainage) of pH 1.5 were applied twice a day in a simulated 4 years cycle (at 2-fold time compression) of infiltration under the vadose zone conditions. Simulated ARD composition (Table 1) was assessed from the literature review on a “worst case” basis (Table 1). Input solution and leachate from the column collected in 2-weeks' aliquots were analyzed with use of FAAS Thermo Jarrel Ash and ICP-MS

Perkin-Elmer SCIEXTM mod. ELAN[®] DRC-e. The experiment was conducted until the end of metal binding process.

On the basis of chemical analyzes of metal (Fe, Mn, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) concentrations in input solution and in leachate (Fig. 1A, 2A), and volumes of input doses and leachates, input and output loads of metals were assessed, and the total loads of metals bound/released in a layer related to the mass unit of the waste material (in mg/kg) were evaluated (Fig. 1B, 2B). In Table 2, total loads of metals bound or released from the material in the major phases of sorption /desorption (full sorption, break-through phase, desorption phase) are presented.

The results showed explicitly, that silicate wastes from flotation dressing of copper ore had a considerable metal binding capacity, however clearly differentiated depending on metals mobility. Metals commonly considered labile (Mn, Ni, Zn, Cd) were also weakly bound onto these wastes due to competition of other ions, and with respect to sorption capacity might be aligned in a sequence $\text{Mn} < \text{Ni} < \text{Zn} < \text{Cd}$. Other studied metals (Cu, Cr, Fe and Pb) were bound practically

totally in the phase of a full sorption within the whole pH range of leachate (from 9.29 to 4.46, at pH 1.5 of input solution).

Taking into consideration the use in the study of input simulated ARD of particularly unfavorable parameters (pH 1.5, the highest observed real concentrations of Cu, Cr, Pb, Fe), it might be concluded that with respect to these metals,

their release from the impoundments of silicate waste from flotation dressing of copper ore practically would not occur, in particular if weathering zone was limited to the surface layer, and pH of the leachate would not decline to $\text{pH} < 6$. The binding capacity of Cd was also relatively high, although due to sorption mainly in break-through phase, a critical factor might be the exceeding of Threshold Values for

concentrations. Due to the practically lack of Mn binding, and poor sorption of Ni and Zn, occurrence of these metals in the leachate from an impoundment should be treated as a

decisive factor with regard to the scale and scope of protective measures and their efficiency.