

MINERALOGIA ODPADÓW PO FLOTACJI RUD MIEDZI ORAZ MOŻLIWOŚĆ ICH ROLNICZEGO ZASTOSOWANIA

MINERALOGICAL COMPOSITION OF POST-FLOTATION COPPER ORE WASTES AND THE POSSIBILITY OF THEIR AGRICULTURAL USE

AGATA DUCZMAL-CZERNIKIEWICZ¹, JEAN BERNARD DIATTA², LESLAW RACHWAŁ³

Abstrakt. W pracy przedstawiono skład mineralny osadów po flotacji rud miedzi, które mogą znaleźć zastosowanie jako domieszki kontrolujące kwasowość gleb oraz źródło mikroelementów dla roślin. Wśród minerałów kruszcowych miedzi stwierdzono siarczki zawierające miedź i ołów: kowelin, chalkozyn, chalkopiryt, galenę; węglany miedzi i ołowiu: malachit i cerusyt oraz siarczki i tlenki żelaza: piryt, markasyt, hematyt i getyt. Frakcje ziarnowe powyżej 0,016 mm cechują się występowaniem miedzi rodzimej, przeobrażonej w kupryt, podczas gdy drobne frakcje ziarnowe są zdominowane udziałem malachitu. Doświadczenie z glebą kwaśną oraz rośliną testową (żyto zwyczajne – *Secale cereale*) wykazało, że osady poflotacyjne mogą być stosowane do regulowania odczynu gleby. Około 85% metali pobranych przez rośliny znajdowało się w ich korzeniach. Osady poflotacyjne, które zastosowane były jako gleby, powinny być przeznaczone raczej na uprawę roślin przemysłowych niż konsumpcyjnych.

Słowa kluczowe: minerały miedzi i ołowiu, odpady poflotacyjne rud miedzi, rolnictwo, Dolny Śląsk.

Abstract. The paper describes a mineral and mineralogical composition of post-flotation tailings of copper ores and their possible use for agricultural purposes. The tailings can find application as additives controlling the acidity of agricultural soils and as a source of microelements for plants. The following copper and lead minerals are dominant: covellite, chalcocite, chalcopyrite and galena; copper and lead carbonates are represented by malachite and cerusite. Iron sulphides and oxides, i.e.: pyrite, marcasite, hematite and goethite have also been identified. In the grain fraction >0.016 mm, native copper was found, whereas fine fractions were dominated by the presence of malachite. An experiment with acid soil and test plant (rye – *Secale cereale*) has revealed that the tailings may be applied for regulating soil pH. Metal distribution in the test plant showed that ca 85% of metals were found in the root biomass. Tailings that are designated as soil should be used rather for crops of industrial purposes than for consumption.

Key words: copper and lead minerals, post-flotation copper ore wastes, agriculture, Lower Silesia.

WSTĘP

Przeróbka rud miedzi daje ogromne ilości odpadów (Piestrzyński, red., 1996; Kotarska i in., 2008; Lewiński, Wolski, 2008). Od wielu lat trwa dyskusja nad zastosowaniem od-

padów poflotacyjnych, jednak w świetle istniejącego prawa oraz aktualnych możliwości technologicznych, utylizacja odpadów, poza powtórny ich użyciem w celu podsadzania

¹ Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, ul. Maków Polnych 16, 61-606 Poznań; e-mail: duczer@amu.edu.pl

² Uniwersytet Przyrodniczy, ul. Wojska Polskiego 71F, 60-625, Poznań; e-mail: jeandiatta63@yahoo.pl

³ Instytut Dendrologii PAN, ul. Parkowa 5, 62-035 Kórnik

wyrobisk eksploatacyjnych, jest ekonomicznie nieuzasadniona. Badania prowadzone nad zastosowaniem odpadów do neutralizowania gleb kwaśnych (Diatta i in., 2009) dały jedynie częściowo pozytywne rezultaty, ze względu na zawartość w nich metali ciężkich, a także ich dużą zwięzłość utrudniającą dostęp powietrza i wody, niezbędnych do wzrostu testowanych roślin.

Celem autorów artykułu było ustalenie składu mineralnego odpadów po flotacji rud miedzi oraz określenie, w któ-

rych składnikach mineralnych koncentrują się metale ciężkie. Analizowano skład frakcji ilastej, w celu zbadania czynnika kontrolującego wilgotność próbek oraz ich zwięzłość, sprawdzając, czy w odpadach występują minerały pęczniące. Dodatkowo przeprowadzono test roślinny przy użyciu kwaśnej gleby rolniczej, aby ustalić możliwości zastosowania osadów poflotacyjnych w rolnictwie.

METODYKA I MATERIAŁ DO BADAŃ

Przedmiotem opracowania były próbki osadów poflotacyjnych ze składowiska odpadów Konrad 1, zlokalizowanego w miejscowości Iwiny k. Bolesławca (fig. 1) na terenie Starego Zagłębia Miedziowego. Składowisko oddane do użytku w 1953 r., odbierało odpady poflotacyjne z Zakładów Górniczych Konrad, oddalonych o 1,5 km. Eksploatacja zbiornika zakończyła się w 1971 r. Powierzchnia zwałowiska, na którym zdeponowano 18 mln m³ osadów, głównie składających się z drobnziarnistych margli i łupków, wynosi 129 ha (Krajewski i in., 1998). Metoda rekultywacji zwałowiska polegała na sadzeniu tzw. „zrzeczów”, głównie topoli i wierzby, z zastosowaniem odpowiedniego nawożenia mineralnego. Miejscami występują jednak powierzchnie zupełnie pozbawione roślinności.

Próbki pobrano w ramach projektu autorstwa Rachwała i Diatty (2000). Z każdego profilu głównego pobrano osad z pięciu zakresów głębokości, w różnych odległościach od zapory, który zmieszano z glebą naturalną (tab. 1–4). Do pobrania służyły metalowe cylindry o pojemności 100 cm³. Analizy właściwości fizycznych i chemicznych osadów przeprowadzono w Katedrze Chemii Rolnej i Biogeochemii Środowiska Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu. Analizy mineralogiczne i petrograficzne wykonano w Zakładzie Mineralogii i Petrologii Instytutu Geologii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu.

ANALIZY MINERALOGICZNE

Wszystkie próbki, które były wcześniej przedmiotem analiz Diatty i in. (2009), zostały przemyte wodą destylowaną na sicie o oczkach 0,063 mm. Spośród wszystkich próbek 17 o najgrubszej granulacji rozdzielono w kolumnie sit (tab. 3), a w sześciu próbkach pobranych w różnej odległości od zapory osadnika określono skład mineralny frakcji ciężkiej (tab. 4). Uziarnienie osadu badano metodą sitową, używając kolumny sit: 2,0; 1,0; 0,5; 0,25; 0,16; 0,1; 0,071 oraz 0,056 mm. Frakcję ciężką rozdzielono stosując poliwolframan sodu z frakcji ziarnowych: 1,0–0,5; 0,25–0,16 oraz 0,071–0,056 mm. Składniki frakcji ciężkiej oznaczono stosując mikroskop uniwersalny do światła przechodzącego i odbitego Axioplan 2 (Zeiss). Identyfikację minerałów o bardzo drobnych rozmiarach przeprowadzono za pomocą mikroskopu skaningowego (SEM) w Pracowni Mikroskopii Skaningowej UAM w Poznaniu, a także mikroskopy elektronowej CAMECA Jeol w Pracowni Mikroskopii Elektronowej Uniwersytetu Warszawskiego. Frakcje $\phi < 2 \mu\text{m}$ oraz $\phi < 0,2 \mu\text{m}$ uzyskano przy użyciu wirówki Polygen-Sigma 4–15. Wyseparowane próbki wysuszono, a następnie poddano analizie jakościowej, przy pomocy dyfraktometru ARL X'tra Thermo Electron (w Instytucie Geologii UAM). Wyniki opracowano przy użyciu programu Win XRD.

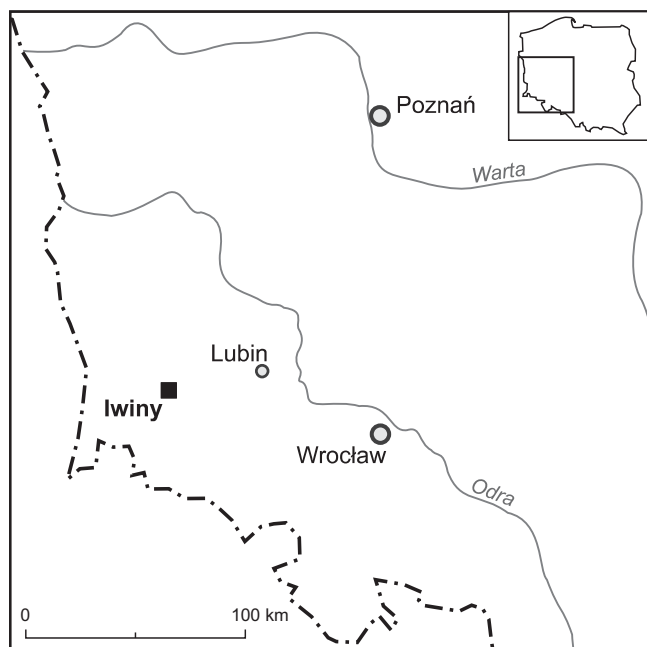


Fig. 1. Lokalizacja obszaru badań

Location of studied area

Tabela 1

Podstawowe cechy chemiczne gleb przed zmieszaniem ich z osadami poflotacyjnymi

Basic chemical parameters of soils before mixing with post-flotation sediments

Głębokość [m]	pH	Kwasowość hydrolytyczna [mmol H ⁺ /kg]	P ₂ O ₅ [mg/100 g]	K ₂ O [mg/100 g]	MgO [mg/100 g]	Cu [mg/kg]	Zn [mg/kg]	Fe [mg/kg]	Mn [mg/kg]
0–30	4,39	24	12,8	17,1	30,8	2,6	8,2	750	70,2

Tabela 2

Podstawowe cechy chemiczne osadów poflotacyjnych

Basic chemical parameters of the post-flotation sediments

Głębokość [cm]	Odległość od zapory [m]				
	100	200	300	400	500
1	2	3	4	5	6
Odczyn pH					
0–20	8,20	8,20	8,10	8,11	8,00
20–40	8,06	8,19	8,14	8,10	7,91
40–60	8,08	8,22	7,69	8,00	7,94
60–80	8,04	7,96	7,66	7,94	7,87
80–100	8,04	7,76	7,75	7,89	7,76
Zawartość węgla organicznego – C org. [%]					
0–20	0,29	0,27	0,52	0,49	0,51
20–40	0,38	0,23	0,25	0,43	0,48
40–60	0,35	0,34	0,22	0,44	0,45
60–80	0,29	0,29	0,19	0,34	0,41
80–100	0,36	0,32	0,30	0,34	0,44
Całkowita zawartość wapnia – Ca tot [%]					
0–20	32,80	37,51	29,91	33,01	37,84
20–40	33,68	38,60	37,14	30,88	31,99
40–60	40,68	40,02	33,04	36,53	33,16
60–80	36,87	39,22	34,45	30,85	29,53
80–100	36,25	35,80	32,88	33,75	29,13
Całkowita zawartość miedzi – Cu tot [mg/kg]					
0–20	4293,00	2841,00	2109,00	1887,00	2565,00
20–40	3507,00	2400,00	2415,00	2028,00	1017,00
40–60	5034,00	3978,00	2271,00	1521,00	1101,00
60–80	5181,00	2658,00	2844,00	1083,00	828,00
80–100	3615,00	2496,00	1557,00	1221,00	810,00
Zawartość miedzi oznaczonej tzw. „testem fitotoksyczności” – Cu fit					
0–20	964,50	1357,50	1042,50	687,00	1483,50
20–40	1015,50	991,50	1074,00	1645,50	292,80
40–60	1062,00	952,50	1086,00	396,00	494,70
60–80	525,00	1047,00	939,00	742,80	287,60
80–100	642,00	519,00	393,30	496,50	716,70

cd. Tabela 2

1	2	3	4	5	6
Zawartość ołowiu całkowitego – Pb tot [mg/kg]					
0–20	948,00	1134,00	1155,00	861,00	1170,00
20–40	1239,00	834,00	861,00	852,00	492,00
40–60	1527,00	1164,00	684,00	516,00	591,00
60–80	1284,00	720,00	396,00	501,00	291,00
80–100	942,00	663,00	516,00	546,00	276,00
Zawartość ołowiu oznaczonego tzw. „testem fitotoksyczności” – Pb fit [mg/kg]					
0–20	327,00	547,50	665,05	451,80	624,30
20–40	525,00	334,20	502,95	447,00	337,50
40–60	543,00	513,75	513,00	263,85	336,15
60–80	468,00	377,40	463,05	253,50	262,50
80–100	420,00	302,40	300,00	246,00	280,50

Tabela 3

Wyniki przesiewania wybranych próbek
The results of the sieving of selected samples

Odległość od zapory [m]	Głębokość [cm]	Zawartość frakcji [g]							
		2,00–1,00 mm	1,00–0,50 mm	0,50–0,25 mm	0,25–0,16 mm	0,16–0,10 mm	0,1–0,071 mm	0,071–0,056 mm	>0,056 mm
100	0–20	0,0	9,3	15,1	5,5	8,9	5,4	4,1	1,0
100	20–40	0,0	1,0	2,8	2,9	4,9	4,2	4,5	1,2
100	40–60	0,0	4,1	13,1	5,7	6,3	2,9	4,1	1,1
100	60–80	0,0	5,1	10,1	3,6	3,7	3,4	6,0	1,5
100	80–100	0,0	0,6	2,6	2,3	3,7	4,1	6,5	2,2
150	0–20	0,0	0,1	0,1	0,7	3,3	3,7	4,7	0,6
200	0–20	0,0	0,1	0,2	0,5	3,2	7,4	9,0	2,1
200	40–60	0,0	0,0	0,8	6,0	14,8	13,8	12,0	4,1
200	60–80	0,0	0,0	0,1	0,4	0,5	2,4	7,8	2,5
200	80–100	0,0	0,1	0,1	0,3	1,3	4,8	7,8	2,1
250	0–20	0,0	0,5	1,5	0,8	2,0	3,0	3,9	1,0
300	0–20	0,0	0,3	1,2	1,0	2,9	4,1	6,8	1,9
300	40–60	0,0	0,1	0,3	0,2	2,0	4,8	5,5	0,8
300	60–80	0,0	0,1	0,6	1,3	11,0	13,2	10,1	2,4
350	0–20	0,0	0,4	1,0	0,7	3,0	4,3	6,6	2,3
500	0–20	0	0,1	0,1	0,1	1,4	4,2	5,6	1,5
550	0–20	0	0,1	0,1	0,1	1,1	3,8	5,9	0,5

Tabela 4

Składniki frakcji ciężkich z wybranych próbek (% wag, zaokrąglone do liczb całkowitych)

Heavy fraction components from selected samples (wt. %, rounded to whole numbers)

Odległość od zapory [m]		100	100	100	200	200	300
Głębokość [cm]		0–20	40–60	40–60	40–60	40–60	60–80
Frakcja [mm]		0,50–1,00	0,50–1,00	0,25–0,50	0,1–0,16	0,056–0,071	0,056–0,071
Składniki [%]	piryt	0	0	13	21	16	18
	inne kruszce	48	85	54	8	2	3
	minerały tytanu	0	0	0	1	1	2
	inne minerały	10	12	2	3	6	2
	getyt, hematyt	0	0	3	4	2	1
	malachit	0	0	2	38	27	34
	węglany	12	0	2	20	43	38
	mułowce i łupki	30	3	24	5	3	2
	suma	100	100	100	100	100	100

ANALIZY FIZYCZNE I CHEMICZNE
PRÓBEK OSADÓW

Zbadano 30 próbek osadów. Analizy granulometryczne wykonano metodą areometryczną Casagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego (Mocek i in., 1997). Odczyn pH, zawartość węgla organicznego (metodą Tiurina) zbadano według procedury przedstawionej przez Mocek i innych (1997). Pomiaru całkowitej pojemności wymiennej dokonano według procedury Hendershota i Duquette'a (1986). Pierwiastki śladowe (głównie metale ciężkie) oraz kationy zasadowe ekstrahowano stosując metodykę Gembarzewskiego i in. (1987). Przeprowadzono również chemiczny test fitotoksyczności (badając ekstrakcję rozpuszczalnych metali ciężkich w roztworze: $\text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{EDTA}$ o pH 4,65) według Lackanena i Erviro (1971). Zawartość ekstrahowanych pierwiastków oznaczono metodą spektrofotometrii absorpcji atomowej. Wyniki analiz przedstawiono w tabelach 1 i 2.

TEST ROŚLINNY – ŻYTO ZWYCZAJNE
(*Secale cereale*)

W celu sprawdzenia, czy osady poflotacyjne mogą być przydatne w rolnictwie do odkwaszania gleb i do ich wzbogacania w miedź oraz inne pierwiastki śladowe, przeprowa-

dzono doświadczenie, w którym osad mieszano w różnych stosunkach z glebą kwaśną o właściwościach przedstawionych w tabeli 1. Osad z glebą mieszano w stosunkach: 1:1, 1:2, 1:4, 1:6, 1:10, 1:20 i 1:40. W tak przygotowanych obiektach (osad + gleba kwaśna) zasiano żyto, a część obiektów pozostawiono do analiz chemicznych.

Po okresie 2 miesięcy zbadano żyto, które rosło w kontrolowanych warunkach świetlnych (12 godzin – dzień, 12 godzin – noc) oraz w kontrolowanych warunkach wilgotnościowych (codzienne podlewanie). W tym celu ścięto po sześć sztuk części nadziemnych oraz resztę części zielonych do osobnych plastikowych pojemników. Sześć sztuk z każdego obiektu zważono jako świeżą masę. Następnie oddzielono korzenie od gleby i dokładnie opłukano w wodzie destylowanej.

Części zielone i korzenie poddano suszeniu przez 72 godziny. Po wysuszeniu, określone części nadziemne (6 sztuk) oraz korzenie zważono jako suchą masę, a całość części zielonych i korzeni zmielono i zmineralizowano na mokro, wykorzystując mineralizator MARS5 CEM Corporation. Po połączeniu poszczególnych obiektów doświadczalnych (utworzeniu próbek reprezentatywnych), otrzymano siedem poszczególnych materiałów badawczych o stosunkach 1:1, 1:2, 1:4, 1:6, 1:10, 1:20 i 1:40. Dla wszystkich obiektów osad + gleba oraz części nadziemnych żyta i korzeni określono zawartości metali ciężkich (tab. 2).

WYNIKI BADAŃ

Rozkład frakcji ziarnowych jest zróżnicowany w zależności od odległości od zapory: im bliżej zapory (100 i 200 m), tym większy jest udział frakcji $>0,1$ mm (tab. 3). Osady oddalone od zapory (500 i 550 m) odznaczają się bardzo drobnym uziarnieniem. Frakcje ciężkie stanowią w badanych osadach 1–2% wag., a ich udział pozostaje niezależny od odległości od zapory.

Obserwacje mikroskopowe pozwoliły na ustalenie składu mineralnego frakcji lekkich i ciężkich, a we frakcji $<0,2$ mm oraz 2 mm dodatkowo zbadano skład mineralny metodą rentgenowską.

Frakcje lekkie są zdominowane udziałem okruchów kwarcu i dolomitu. Domieszki stanowią barwne fragmenty szkliska (domieszki antropogeniczne), skalenie alkaliczne i gips. Udział poszczególnych składników zmienia się wraz z głębokością oraz z frakcją ziarnową (tab. 4).

Frakcja ciężka składa się głównie z litoklastów skał węglanowych i mułowców. Litoklasty są ubogo okruszczowane, przeważnie minerałami siarczkowymi. Niewielką grupę (do 5%) stanowią pojedyncze ziarna kruszców, wśród których

dominują piryt lub markasyt. Występują też pojedyncze ziarna kowelinu (z anilitem), chalkozynu, digenitu, bornitu (w odmianach różowej, pomarańczowej i wrzosowej) oraz polimineralne przerosty innych faz, najczęściej z przewagą siarczków z grupy Cu–Fe–S. Wśród minerałów miedzi spotyka się powszechnie malachit oraz sporadycznie kupryt.

Stwierdzono również minerały występujące pierwotnie w złożach miedzi w ilościach śladowych, takie jak galena (najczęściej wraz z chalkopirytem) i sfaleryt.

Grupę o niewielkiej liczebności (do 1%), stanowią tlenki tytanu (rutyl i ilmenit). Ponadto wśród kruszców występują spinele oraz hematyt i getyt. W drobnych frakcjach stwierdzono obecność minerałów przezroczystych z grupy krzemianów skałotwórczych, takich jak: cyrkon, turmalin i baryt. Liczebność minerałów ciężkich w zbadanych próbkach zestawiono w tabeli 4, a przykłady obrazów w elektronach wstecznych uzyskanych na mikrosondzie – na figurach 2 i 3. W wyniku badań rentgenograficznych wykazano, że głównym składnikiem frakcji ilastej jest illit.

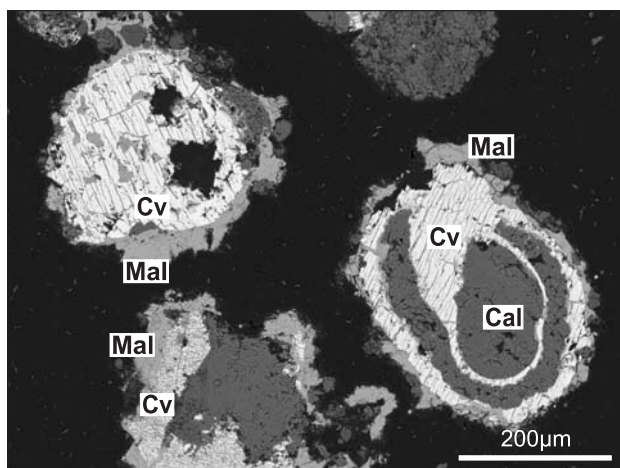


Fig. 2. Składniki frakcji ciężkiej z przedziału ziarnowego 0,10–0,16 mm

Litoklasty węglanów okruszczowane kowelinem, otoczonym przez włóknisty malachit, który tworzy krawędzie ziaren; obraz w elektronach wstecznych, mikrosonda elektronowa, odległość od zapory 100 m, głębokość 40–60 cm

Heavy fractions components
in the 0.10–0.16 mm grain-size range

Calcereous lithoclast with covellite surrounded by fibrous malachite, that forms the grain edges; BSE image, distance from dam 100 m, depth 40–60 cm

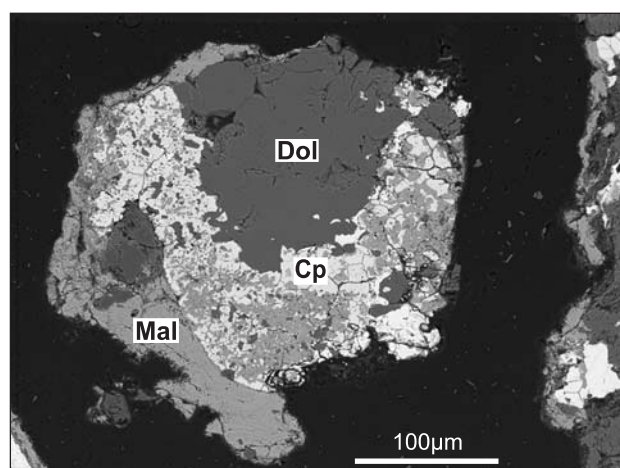


Fig. 3. Składniki frakcji ciężkiej z przedziału ziarnowego 0,1–0,16 mm

Litoklast dolomitowy z chalkopirytem przeobrażonym w malachit, odległość od zapory 100 m, głębokość 40–60 cm

Heavy fraction components
in the 0.10–0.16 mm grain-size range

Dolomite lithoclast with chalcopyrite altered to malachite, distance from dam 100 m, depth 40–60 cm

CHARAKTERYSTYKA MINERAŁÓW KRUSZCOWYCH

Galena (PbS) występuje w badanych osadach w postaci zrostów z pirytem, sfalerytem, bornitem lub chalkopirytem. Często tworzy w minerałach submikroskopowe wrostki, widoczne przy powiększeniach kilku tysięcy razy (SEM lub WDS). Ma ona typowe cechy optyczne (biała barwa, izotropia, R ponad 50%, doskonała łupliwość), jakkolwiek submikroskopowa wielkość ziaren nie zawsze pozwala na jej identyfikację w świetle odbitym.

Na powierzchni ziaren lub na ich krawędziach obserwuje się przeobrażenia pierwotnych siarczków w minerały z grupy tlenków i wodorotlenków. Czasem, powierzchnia ziaren jest mocno zerodowana, tworząc siateczkę o rozmiarach oczek rzędu mikronów. Skład chemiczny jest bardzo stabilny, wykazuje typowy stechiometryczny stosunek ołowiu do siarki.

Węglany i tlenki ołowiu ($PbCO_3$ i PbO). Cerusyt towarzyszy galenie, tworząc krawędzie zewnętrzne na jej ziarnach, albo też rozwija się wzdłuż szczelin łupliwości. Ma barwę ciemnoszarą, niską zdolność refleksyjną i blade, żółtawobiałe refleksy wewnętrzne. Współwystępuje z minerałem o niskiej zdolności refleksyjnej, zawierającym do 80% ołowiu.

Miedź rodzima (Cu rodz.) występuje sporadycznie we frakcjach $>0,025$ mm. Odznacza się dużą stabilnością składu chemicznego oraz domieszkami antymonu i srebra. Współwystępuje z tlenkami miedzi o szarej barwie i silnych czerwonych refleksach wewnętrznych, o składzie kuprytu CuO .

Kowelin (CuS) jest jednym z najczęstszych kruszców frakcji ciężkiej. Intensywnie niebieska barwa, silna anizotropia w barwach pomarańczowo-brunatnych oraz niska zdolność refleksyjna ułatwiają jego identyfikację mikroskopową. Miejscami obserwuje się również odmianę niewykazującą anizotropii oraz anilit. Siarczki proste miedzi występują także w formie wrostków w litoklastach (stanowiąc do 50% powierzchni litoklastu). Kowelin tworzy również przerosty z bornitem, pirytem lub markasytem oraz pojawia się jako minerał wypełniający wnętrza szczątków organizmów (otwornic); bardzo powszechnie współwystępuje z malachitem. W analizach mikrochemicznych odznacza się stabilnością składu i brakiem znaczących domieszek innych metali.

Chalkozyn (CuS_2), a miejscami również **digenit**, występują nielicznie. Cechą wyróżniającą te minerały jest wyraźnie widoczna łupliwość. Wzdłuż szczelin łupliwości miejscami widoczna jest postępująca kowelinizacja. W chalkozynie są widoczne ślady przeobrażeń w kowelin lub malachit. Chalkozyn wykazuje szaroniebieskie barwy, typowe dla światła odbitego, niezbyt wysoką twardość, zdolność refleksyjną w granicach 29–30% i słabą anizotropię. Najczęściej współwystępuje z kowelinem i malachitem, nie jest natomiast spotykany z pirytem. Na brzegach ziaren chalkozynu obserwowano wtórnie wytrącone chlorki miedzi.

Malachit ($Cu(OH)_2CO_3$) w zbadanych próbkach stanowi od 50 do ponad 90% wszystkich składników frakcji ciężkiej. Najczęściej zastępuje chalkozyn i kowelin, stanowiąc

do 90% powierzchni każdego ziarna. Proces malachytyzacji postępuje wzdłuż szczelin łupliwości kowelinu i chalkozynu, które zostają wewnątrz przeobrażonego ziarna.

Chalkopiryt ($CuFeS_2$) stwierdzono we wszystkich badanych próbkach, jednak jego udział jest większy w drobnych frakcjach ziarnowych. Jest obecny najczęściej w formie samodzielnych ziaren lub współwystępuje z bornitem i/lub galeną, tworzy też kontrastujące barwą tło dla framboidów pirytowych. Nie współwystępuje natomiast ani z chalkozynem, ani z digenitem. Odznacza się niewielkimi domieszkami miedzi. Ma typową żółtą barwę w świetle odbitym, słabą anizotropię i niewielką twardość VHN. Spotykany jest również w postaci wrostków mikronowych wielkości w minerałach płonnych: kwarcu, cyrkonie, węglanach i łuszczakach. Jego zawartość nie przekracza 10% wag. frakcji ciężkiej.

Bornit (Cu_5FeS_4) występuje w trzech odmianach barwnych: różowej, pomarańczowej i wrzosowej, podobnie jak w złożu. Charakterystyczna jest obecność różnych odmian barwnych w jednym ziarnie. Bornit ma niedużą twardość VHN (mniejszą niż piryt, większą niż chalkozyn i galena) oraz jest izotropowy (jako krystalizujący w układzie ortorombowym). Barwa, twardość i niska zdolność refleksyjna ($R = 25\%$) pozwalają na odróżnienie go od innych minerałów. Może zawierać domieszki srebra, największe w odmianie wrzosowej. Występuje samodzielnie lub w zrostach z innymi minerałami, najczęściej z kowelinem lub galeną. Wraz z kowelinem tworzy czasem charakterystyczne skupienia kuliste lub owalne. Ziarna bornitu przeobrażone są w kowelin i malachit, który jest ostatnim ogniwem przeobrażenia siarczków w alkalicznym środowisku, dlatego też nie występuje w postaci gładkich, monolitycznych, nie przeobrażonych ziaren.

Siarczki żelaza (FeS_2). **Piryt** występuje powszechnie w formie framboidalnej lub w formie automorficznych kryształów. Jest najważniejszym składnikiem frakcji ciężkiej. Miejscami stanowi nawet połowę wszystkich kruszców i stwierdzono go w każdej spośród drobnych frakcji ziarnowych. Przeważnie występuje w postaci samodzielnych skupień albo w towarzystwie chalkopirytu, kowelinu, sfalerytu bądź bornitu. Najczęściej inne siarczki stanowią tło pirytu framboidalnego. Jest izotropowy, jednak może wykazywać anomalną anizotropię. Poza miedzią nie zawiera domieszek innych metali. Pseudomorfozy hematytu po framboidach pirytowych występują sporadycznie, czasem siarczki żelaza współwystępują również z getytem.

Markasyt jest spotykany sporadycznie, najczęściej w zrostach z bornitem (w postaci „róż” bornitowo-markasytowych). Może występować w postaci przerostów z pirytem, od którego jest mniej liczny. Odznacza się barwą jasnożółtą (jaśniejszą niż piryt), podobną twardością VHN oraz bardzo silną anizotropią. Tworzy również wtrącenia i przerosty w tlenkach tytanu, w muskowiecie i barycie.

DYSKUSJA

Fracja ciężka stanowi niewielką część osadu (często mniej niż 2% wag.), a jej podstawowymi składnikami są minerały utlenione miedzi i ołowiu – malachit i cerusyt. Znajdują się one zawsze na zewnętrznych krawędziach okruców ziaren, w których centralnych częściach występują siarczki, a najczęściej kowelin, lub anilit. Wszystkie te minerały były składnikami rud miedzi (Kucha, 1979; 1980) Cerusyt tworzy się na zewnętrznej granicy galeny, jak również rozwija się wzdłuż szczelin łupliwości. Zarówno galena, jak i cerusyt są bardzo powszechnymi minerałami polskich złóż miedzi (Kijewski, 1988; Kucha, Mayer, 2007). Oba te związki są ostatnimi fazami przeobrażenia siarczków w minerały tlenkowe (Piestrzyński, 1996). W stosunku do pierwotnego składu mineralnego rudy (Konstantynowicz, 1971) udział węglanów w badanych osadach jest bardzo istotny.

Chalkozyn i digenit występują jedynie w najgrubszych frakcjach ziarnowych. Towarzyszą im pojedyncze ziarna miedzi rodzimej oraz bornit i chalkopiryt, które noszą znamiona silnych przeobrażeń wzdłuż szczelin łupliwości lub na krawędziach zewnętrznych. Kosztem siarczków powstaje malachit bądź hematyt, kosztem miedzi rodzimej – kupryt. W najdrobniejszych frakcjach ziarnowych bornit jest prawie zupełnie przeobrażony, natomiast cechy chalkopiryty pozostają często niezmienione (typowa, żółta barwa oraz zdolność refleksyjna). Bornit jest bowiem minerałem znacznie mniej odpornym na zmiany hipergeniczne w warunkach powierzchniowego wietrzenia.

Skład mineralny frakcji ilastej jest jednorodny. Składa się ona z illitu, któremu towarzyszą domieszki substancji amorficznych. Nie zanotowano występowania minerałów pęczniejących, które potencjalnie mogłyby gromadzić metale, a zawartości miedzi i ołowiu stwierdzone w osadach są wynikiem obecności minerałów węglanowych i w mniejszym stopniu tlenków.

Jak wynika z wcześniejszych badań (Diatta i in., 2009) osady ze składowiska mogą być używane jako regulator kwasowości gleb oraz suplement w mikroelementy po zmieszaniu z glebami kwaśnymi. Odczyn gleb występujących w najbliższym otoczeniu zbiornika jest lekko kwaśny do obojętnego i przeważnie zawiera się w granicach 5,0–5,9 oraz 6,0–6,6 (Lis, Pasieczna, 1999), więc ich stosowanie w celu regulacji kwasowości również jest możliwe.

Przeprowadzone analizy składu mineralnego frakcji ciężkiej wykazały, że źródłem miedzi i ołowiu w osadach są

głównie tlenki i węglany (stosunkowo odporne na wietrzenie chemiczne), powstałe wskutek przeobrażenia siarczków w warunkach wietrzenia. W bardzo drobnych frakcjach ziarnowych miedź i ołów, które mogą być przyswajane przez organizmy żywe (*op. cit.*), koncentrują się w malachicie i cerusycie.

Wykazano, że koncentracja miedzi zmienia się w bardzo szerokim zakresie od 810 do ponad 5181 mg/kg (tab. 2). Biodostępne frakcje miedzi (oznaczone testem fitotoksyczności) zawierają się w granicach 217–1646 mg/kg i nie są wprost zależne od zmian pH, które maleje ze wzrostem głębokości (tab. 2). Taka sama prawidłowość dotyczy ołowiu (tab. 2). Należy podkreślić, że stosowany test chemiczny ($\text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{EDTA}$ o pH 4,65) odznacza się odczynem występującym w większości gleb uprawnych w Polsce.

Jedną z bardzo ważnych cech tego testu chemicznego jest obecność związku chelatującego (EDTA), który zwiększa zdolność ekstrakcyjną testu. Rośliny nie dysponują potencjałem ekstrakcyjnym tego typu, więc biodostępne ilości miedzi i ołowiu (tab. 2) należy realnie zmniejszyć, jak wskazują prace Diatta (1998) oraz Kociałkowskiego i in. (1999), w celu ich dostosowania do warunków naturalnych panujących w środowisku.

Można założyć, że ilości miedzi i ołowiu ekstrahowane przy użyciu $\text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{EDTA}$ są potencjalnie dostępne roślinom. Reakcja roślin oraz ich zdolność do większej czy mniejszej akumulacji tych metali jest silnie uzależniona od systemu korzeniowego (różnego dla roślin zbożowych, ziemniaków, warzyw) oraz pH gleby, otrzymanej w wyniku zmieszania osadu poflotacyjnego z glebą kwaśną. Minerały miedzi koncentrują się w każdej zbadanej frakcji ziarnowej, jednak w grubszych frakcjach ziarnowych zawartość siarczków miedzi jest znaczna (tab. 4), podczas gdy w drobnych frakcjach ziarnowych miedź występuje głównie w postaci węglanów (malachitu). W przypadku ołowiu, galenę oraz cerusyt można uznać za minerały, które mogą być odpowiedzialne za większą lub mniejszą jego ekstrakcję przez $\text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{EDTA}$ o pH 4,65. Z chemicznego punktu widzenia, występowanie stabilnej galeny zmniejsza podatność osadu na uwalnianie ołowiu (w porównaniu z mniej stabilnym cerusytem). Fitotoksyczność, czy też reakcja roślin na obecność miedzi i ołowiu w środowisku wzrostu będzie więc tym większa, im więcej jest w osadzie malachitu i cerusytu, czyli im więcej jest drobnych frakcji ziarnowych w osadzie.

WNIOSKI

1. Minerały kruszcowe występują w osadach poflotacyjnych w formie siarczkowej i utlenionej (węglany i tlenki). W stosunku do pierwotnego składu rudy zmieniły się proporcje ilościowe minerałów kruszczowych. Przeważają wę-

glany ołowiu i miedzi – malachit i cerusyt oraz formy tlenowe metali powstałe wskutek przeobrażeń siarczków.

2. Siarczki miedzi występują głównie we frakcjach grubszych niż 0,016 mm. Główną masę najdrobniejszych frakcji

ciężkich stanowią natomiast węglany: malachit i cerusyt, zastępujące kowelin i galenę.

3. Wysoka koncentracja miedzi (do 5000 mg/kg) jest wynikiem obecności węglanów (które stanowią do 90% frakcji ciężkiej), trudno rozpuszczalnych i trwałych w środowisku zasadowym.

4. Reakcja roślin na obecność miedzi i ołowiu w środowisku wzrostu będzie tym większa, im więcej jest malachitu

i cerusytu, czyli im więcej jest drobnych frakcji ziarnowych w osadzie.

5. Około 85% metali pobranych przez rośliny znajduje się w korzeniach. Gleby, które można by stosować pod uprawę przy użyciu osadów poflotacyjnych, powinny być przeznaczone bardziej na uprawę roślin przemysłowych niż konsumpcyjnych.

LITERATURA

- DIATTA J.B., 1998 — Comparison of NH_4OAc and $\text{NH}_4\text{-EDTA}$ differing in concentration and pH for Cu and Zn extraction in soils contaminated by a copper smelter. *Pol. J. Soil Sc.*, **31**, 1: 25–32.
- DIATTA J.B., SKUBISZEWSKA A., WITCZAK R., 2009 — Laboratory phytotest on the application a post-flotation sediment on an arable acid soil. *Fresenius Environmental Bull.*, **18**, 7: 1132–1137.
- GEMBARZEWSKI H., KAMIŃSKA W., KORZENIOWSKA J., 1987 — Zastosowanie 1 mol roztworu HCl jako wspólnego ekstrahenta do oceny zasobności gleby w przyswajalne formy mikroelementów. *Pr. Kom. Nauk. PTG*, **4**, 8: 1–9.
- HENDERSHOT W.H., DUQUETTE M., 1986 — A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations. *Soil Sc. Soc. Am. J.*, **50**: 605–608.
- KOCIAŁKOWSKI W., DIATTA J.B., GRZEBISZ W., 1999 — Evaluation of chelating agents as heavy metals extractants in agricultural soils under threat of contamination. *Pol. J. Environ. Stud.*, **8**, 3: 149–154.
- KOTERSKA I., DĘBKOWSKI R., MAZURKIEWICZ M., SZAFRAN A., MIZERA A., SZCZAP J., 2008 — Gospodarowanie odpadami przemysłowymi, cz. 7. Ochrona środowiska W: Monografia KGHM: 1002–1035. Wyd. KGHM Cuprum, Sp. z o.o., CRB Wrocław.
- KIJEWSKI P., 1988 — Galena – źródło ołowiu czy zanieczyszczenie złoża miedzi z obszaru LGOM. *Fizykochem. Probl. Mineral.*, **20**: 89–96.
- KRAJEWSKI J., BASIŃSKA M., HORODECKI W., 1998 — Problemy rekultywacji składowisk odpadów z flotacji rud miedzi. Rekultywacja i ochrona środowiska w rejonach górniczo-przemysłowych Cz. I: 130–141. Tow. Przyjaciół Nauk w Legnicy, Legnica.
- KONSTANTYNOWICZ E., 1971 — Geologia złóż rud miedzi w Polsce. W: Monografia przemysłu miedziowego w Polsce (red. E. Konstantynowicz). T. 1.
- KUCHA H., 1979 — Anilite Cu_7S_4 from Lubin mine, Lower Silesia, Poland. *Min. Pol.* **10**: 89–93.
- KUCHA H., 1980 — Myrmekitic structures of hematite in bornite and their Genesis Zechstain copper deposits Poland. *Min. Pol.* **11**: 2–31.
- KUCHA H. MAYER W., 2008 — Geochemia. W: Monografia KGHM (red. A. Piestrzyński): 197–207. Wyd. Cuprum, Sp z o.o., CBR, Wrocław.
- LAKANEN E., ERVIO R., 1971 — A comparison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soils. *Acta Agraria Fennica*, **123**: 223–232.
- LEWIŃSKI J., WOLSKI W., 2008 — Składowiska odpadów. Cz. 5: 567–673. Wyd. KGHM Cuprum, Sp.z o.o., CBR, Wrocław.
- LIS J., PASIECZNA A., 1999 — Kwasowość gleb: W: Atlas geochemiczny Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego. Wyd. Kartogr. PAE, Warszawa.
- MAŁEK A. 2005 — Właściwości fizyczne i chemiczne osadów poflotacyjnych ze zbiornika w Iwinach: czynniki limitujące wzrost roślin. Arch. UP, Poznań [praca magisterska].
- MOCEK A., DRZYMAŁA S., MASZNER P., 1997 — Geneza, analiza i klasyfikacja gleb. Wyd. Akad. Rol. w Poznaniu im. Augusta Cieszkowskiego, Poznań.
- PIESTRZYŃSKI A. (red.), 1996 — Monografia KGHM. Wyd. KGHM Cuprum, Sp z o.o., CBR, Wrocław.
- RACHWAŁ L., DIATTA J., 2000 — Poszukiwania możliwości rewitalizacji osadnika w Iwinach. Instytut Dendrologii PAN, Kórnik. Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu.

SUMMARY

Copper and lead minerals, i.e. malachite and cerussite are found to be the basic oxidized components of heavy fractions studied in this paper. They always occur on the outer edges of the particles, which are central parts of sulfides, and the most covellite or chalcocite. On the outer boundary of galena, as well as along cleavage cracks, develops cerussite. Both galena and cerussite are very common copper minerals identified in Polish deposits (Kijewski, 1988; Kucha, Mayer, 2007). Both of these compounds (malachite and cerussite)

are the last phases of the alteration of sulfides into the oxide minerals (Piestrzyński, 1996). In relation to the original composition of mineral ore (Konstantynowicz, 1971), part of carbonates in the studied sediments is very high.

Chalcocite and digenite occur only in the coarsest grain fractions. They are accompanied by isolated grains of native copper, chalcopyrite, and bornite, which bear the marks of strong alterations along the cleavage, at the edges of cracks or external surfaces. Malachite or hematite is formed at

the expense of sulfides, whereas cuprite, of native copper. In the finest grain size fractions bornite grains are almost completely altered, and the optical characteristics of chalcopyrite are often left unchanged (indicates the typical yellow color and reflectivity). The bornite is much less resistant to changes in conditions of hypergene weathering.

Ore minerals occur in the sediments in forms of sulfides, oxides and carbonates. Lead and copper carbonates, i.e., malachite and cerussite, respectively result from the alteration of metal sulfides. Copper sulphides occurred mainly in the fractions coarser than 0.016 mm. The bulk of the fine heavy fractions consists of carbonates: malachite and cerussite replacing covellite and galena, respectively. High concentration of copper (more than 5000 mg/kg) is a result of the presence of carbonates (which constitute up to 90% heavy fraction), poorly soluble and stable in an alkaline environment.

As shown in previous studies (Diatta *et al.*, 2009), sediments from the tailing pond can be used as an acidity regulator when mixed with acidic soils. The pH of soil occurring in the immediate vicinity of the pond is slightly acidic to neutral and usually ranges between 5.0 and 6.6 (Lis, Pasiieczna, 1999), so their use to control the acidity is also possible. It was reported, that the copper concentration varies in a wide range: from 810 to over 5181 mg/kg (Table 2). Bioavailable fractions of copper (determined by phytotoxicity test, i.e., (CH₃COONH₄ + EDTA, pH 4.65) varied within the range

217–1646 mg/kg and are not directly dependent on changes in sediment pH, which tentatively decreases with increasing sampling depth (Table 2). The same regularity applies to lead (Table 2). It should be emphasized, that the chemical test used is characterized by a pH occurring in most agricultural soils in Poland.

One of the most important features of the chemical test is the presence of chelator (EDTA), which increases the extraction capacity of the test. It should be emphasized, that plants do not exhibit such potential extraction, so (phyto)bioavailable amounts of copper and lead (Table 2) are practically less, as indicated by the work of Diatta (1998) and Kociałkowski *et al.* (1999).

The reaction of plants and their ability to more or less accumulation of these metals is strongly dependent on the root system (different for cereals, potatoes, vegetables) and the pH of the soil, obtained by mixing the sediment with the acidic soil.

The reaction of plants to the presence of copper and lead in the environment will be increasing, with increasing of fine fractions in the sediment, which means that more malachite and cerussite occurs in the sediment. About 85% of metals taken up by plants were found in the roots of winter rye. Arable soils qualified for applying post-flotation sediments should support more industrial plants than those destined for direct consumption.