

Mgr inż. Leszek Gersztyn

## **Wpływ substancji organicznej na rozpuszczalność, fitoprzyswajalność i formy metali ciężkich w osadach poflotacyjnych górnictwa miedzi i arsenu**

### **Streszczenie**

Jednym z najistotniejszych problemów związanych z wydobywaniem i eksploatacją rud metali nieżelaznych jest zagospodarowanie odpadów powstających w procesie wzbogacania urobku. Toksyczne pierwiastki występujące w wysokich stężeniach w osadach poflotacyjnych mogą stanowić zagrożenie dla środowiska w związku z możliwością ich wymywania do wód i przemieszczania wraz z wywiewanym materiałem. W związku z tymi zagrożeniami składowiska osadów poflotacyjnych powinny być poddane procesowi rekultywacji niezwłocznie po zakończeniu eksploatacji. W celu wzbogacenia rekultywowanej powierzchni w materię organiczną stosuje się między innymi osady ściekowe, obornik lub komposty. Jednakże substancje organiczne, szczególnie ich niskocząsteczkowe frakcje, mogą powodować wzrost mobilności, fitoprzyswajalności i fitotoksyczności metali ciężkich w wyniku tworzenia połączeń kompleksowych. Rozpuszczalność tych połączeń i ich przyswajalność przez rośliny i mikroorganizmy glebowe zależy od ich rodzaju i specjacji. Istotne staje się zatem poznanie charakteru i dynamiki przemian, jakim ulegają toksyczne metale oraz arsen w osadach poflotacyjnych po aplikacji materii organicznej. Przedmiotem niniejszej pracy było określenie wpływu różnych substancji organicznych na zmiany rozpuszczalności i form wybranych metali: miedzi i cynku, a także ołowiu, oraz arsenu w osadach poflotacyjnych górnictwa miedzi (Żelazny Most i Wartowice) i górnictwa arsenu (Złoty Stok). Analizie poddano zarówno fazę stałą tych osadów jak i roztwory glebowe. W tym celu przeprowadzono testy ekstrakcji oraz testy inkubacji (do 28 dni), w których analizowano ekstrakty wodne osadów i roztwory glebowe pobierane przy pomocy próbników porowatych. W doświadczeniu zastosowano syntetyczne substancje kompleksujące: kwas cytrynowy, kwas szczawiowy, EDTA, taninę i kwas galusowy a także materiały organiczne: obornik granulowany i świeży oraz 5 rodzajów osadów ściekowych z oczyszczalni Środa Śląska i Wrocław - Janówek. Podjęto też próbę określenia fitotoksyczności osadów wzbogaconych w substancje organiczne oraz fitoprzyswajalności pierwiastków w tych osadach w warunkach doświadczenia wazonowego, z wykorzystaniem 2 gatunków traw: kostrzewy owczej (*Festuca ovina*) i życicy trwałej (*Lolium perenne*) oraz koniczyny czerwonej (*Trifolium pratense*) jako roślin testowych.

Stwierdzono, że analizowane pierwiastki są zasadniczo w badanych osadach poflotacyjnych słabo rozpuszczalne. W testach ekstrakcji wykazano, że wprowadzenie do osadów niskocząsteczkowych substancji organicznych, z wyjątkiem taniny, powoduje wzrost stężeń metali ciężkich, zwłaszcza miedzi, i arsenu w pozyskiwanych ekstraktach. W większości przypadków także po zastosowaniu obornika i osadów ściekowych stwierdzono wzrost stężeń miedzi i arsenu w ekstraktach jak i w roztworach glebowych, a głównymi czynnikami determinującymi ten efekt były zmiany odczynu i obecność rozpuszczalnej substancji organicznej (RWO). Szczególnie intensywne uwalnianie miedzi z fazy stałej obserwowano po wprowadzeniu do osadów poflotacyjnych górnictwa miedzi osadów ściekowych niestabilnych biochemiczne, o alkalicznym odczynie, co było niewątpliwie spowodowane tworzeniem kompleksów amina-miedziowych. Testy inkubacji wykazały, że wraz z upływem czasu następuje spadek rozpuszczalności miedzi i arsenu w badanych materiałach. Wprowadzenie substancji organicznej do osadów poflotacyjnych wpływało zazwyczaj korzystnie na wzrost roślin testowych w doświadczeniu wazonowym i powodowało ograniczenie pobrania metali i arsenu przez rośliny, mimo zwiększonych stężeń tych pierwiastków w roztworach glebowych. Stężenia metali ciężkich w biomase roślin były jednak wyższe od stężeń średnich, obserwowanych przez innych badaczy. Wykazano ponadto dodatni wpływ większości badanych substancji organicznych na aktywność biologiczną osadów poflotacyjnych. Jedynie wprowadzenie alkalicznych osadów ściekowych do osadów poflotacyjnych górnictwa miedzi wywołało silny efekt fitotoksyczności i brak wzrostu roślin. Analiza specjacyjna fazy stałej, z zastosowaniem metody BCR, nie wykazała istotnych zmian w rozkładzie frakcyjnym miedzi w osadach poflotacyjnych po wprowadzeniu do nich dodatków organicznych. W przypadku cynku i arsenu odnotowano natomiast wzrost udziału tych pierwiastków we frakcji F1 (potencjalnie rozpuszczalnej) i F2 (utlenialnej). Modelowanie matematyczne, służące określeniu form pierwiastków w roztworach glebowych, wskazuje, że w warunkach obojętnego i słabo alkalicznego odczynu miedź i cynk występowały głównie w formie połączeń metalo-organicznych, a w warunkach odczynu silnie alkalicznego, po zastosowaniu alkalicznych osadów ściekowych – w formach wodorotlenkowych i amoniowych (amina-Cu). Przeprowadzone badania wskazują na potrzebę bliższej analizy zmian rozpuszczalności i bioprzyswajalności metali ciężkich oraz arsenu w osadach poflotacyjnych wskutek ich reakcji ze składnikami materii organicznej, co ma znaczenie w kontekście rekultywacji składowisk tych osadów.

# **The influence of organic matter on the solubility, phytoavailability and speciation of heavy metals in the tailings produced by copper and arsenic mining**

## **Summary**

One of the most important issues related to mining of non-metallic ores is management and utilization of mine tailings created in the flotation process. Toxic elements present in high concentrations in the tailings can pose a threat to the environment due to their possible leaching into water or by air-borne deposition. These threats are the reason for reclamation that should be carried out immediately after closing operation of tailings impoundment. In order to enrich the reclaimed surface in organic matter various types of organic-rich materials can be used, such as sewage sludge, manure or compost. However, organic matter, especially its low molecular fractions, can cause the increase of mobility, phytoavailability and phytotoxicity of heavy metals present in mine tailings via creating the complex bonds. The solubility of these complexes and their availability to plants and microorganisms depend on their types and species. Therefore, an insight into the characteristics and dynamics of processes in which heavy metals and arsenic are transformed after application of organic matter is an essential issue in determining the threats to the environment.

The main aim of the present research was to determine the influence of different organic substances on the changes in solubility and species of selected heavy metals: copper, zinc, lead and arsenic present in copper mine tailings (Żelazny Most and Wartowice impoundments) and arsenic mine tailings (Złoty Stok). Both solid phase of those tailings and their soil solutions were examined. For this purpose, extraction and incubation (28 days) tests were performed in which water extracts and soil solutions, acquired using porous samplers, were collected and analysed. For the purpose of the experiment, various substances were used: different types of synthetic complexing compounds: citric acid, oxalic acid, EDTA, tannin, and gallic acid, as well as organic materials: granulated and raw manure, and 5 different kinds of sewage sludge obtained from Środa Śląska and Wrocław – Janówek sewage treatment plants. An attempt was also made to determine the phytotoxicity of tailings amended with organic matter, and phytoavailability of elements in those tailings in the conditions of a pot experiment. In this experiment three test plant species were used, i.e. two grass species: sheep fescue (*Festuca ovina*) and ryegrass (*Lolium perenne*) as well as red clover (*Trifolium pratense*).

It was found that the elements examined were in mine tailings basically poorly soluble. Extraction tests revealed that the introduction of low molecular organic substances, except for

tannins, caused the increase in concentrations of heavy metals, especially copper and arsenic, in obtained extracts. In most cases, addition of manure and sewage sludge caused also the increase of copper and arsenic concentrations in obtained extracts and the pore water. This effect was caused by the changes in pH and by the presence of dissolved organic carbon (DOC). Particularly intensive leaching of copper from the solid phase of mine tailings was observed after the treatment with biochemically unstable, alkaline sewage sludge. This effect was undoubtedly caused by the formation of highly soluble ammonia-copper complexes. The incubation tests showed that the solubility of copper and arsenic in the tailings tended to decrease along with prolonged time of incubation. The addition of organic matter caused, in most cases, an increase of yield of test plants, and a decrease in the uptake of heavy metals and arsenic by plants, despite their increased concentrations in soil solutions. The concentrations of metals in plant biomass were, however, higher than the average concentrations observed by other researchers. The tests have shown additionally that the treatment of tailings with most of organic substances caused an increase of microbial activity in analysed materials. The only exception was the case of biochemically unstable, alkaline sewage sludge that caused a strong phytotoxic reaction and a lack of plant growth. The speciation of heavy metals in tailings, determined by BCR method, did not show any significant changes in copper distribution after introducing organic matter. However, the distribution of zinc and arsenic changed, and an increase in F1 (exchangeable) and F2 (reducible) fractions of these elements was observed.. Mathematical modelling of speciation applied for elements present in soil solutions showed that in the neutral or slightly alkaline conditions, copper and zinc were present mainly in the forms of organic complexes, but in the strongly alkaline conditions (after the addition of alkaline sewage sludge) these metals were present as hydroxides or complexes with ammonia (ammonia-Cu complexes).

The results of experiments show that there is a need to analyse more closely the changes in solubility and bioavailability of heavy metals and arsenic in mine tailings after their treatment with organic matter, which is of particular importance in the context of reclamation of mine tailings disposal sites.