

## ANALIZA UTICAJA pH VRIJEDNOSTI JALOVINE POLIMETALIČNE RUDE NA SADRŽAJ TEŠKIH METALA U PROCJEDNOJ VODI ODLAGALIŠTA

### ANALYSIS OF THE INFLUENCE OF THE pH VALUE OF POLYMETALLIC ORE TAILWATER ON THE CONTENT OF HEAVY METALS IN LANDFILL LEACHATE WATER

Muvedet Šišić, V.prof.dr.  
Vehid Birdahić, V.prof.dr.  
Mašinski fakultet, Univerzitet u Zenici

Mr.sc. Danira Zanović  
Adriatic Metals BH d.o.o. Vareš

#### REZIME

*Pri eksploatacije rude nastaju otpadni jalovinski stijenski materijali koji nisu pogodni za daljnju preradu. Količina kao i sastav ovih materijala su promjenjivi ovisno o vrsti ležišta kroz koje se rudari. Kroz dugoročna istraživanja je uočeno da mineralne komponente unutar takvih materijala postaju hemijski aktivni i mogu generisati kiselu ili alkalnu drenažu rudnika u odgovarajućim uslovima okoline te je takve materijale potrebno zbrinuti na ekološki prihvatljiv način. Temeljni cilj ovog rada je analizirati uticaj pH vrijednosti otpadnih reaktivnih i nereaktivnih stijenskih materijala koji nastaju u rudarskim procesima na sadržaj teških metala u procjednim vodama kako bi se utvrdila zakonitost iskoristila u izboru tehnologije odlaganja jalovinskih stijenskih materijala polimetalične rude sa minimalnim negativnim uticajem na okoliš. U radu su predstavljene rezultati fizičko-hemijske i statističke analize koji su dobijeni nakon eksperimentalnih istraživanja različitih otpadnih stijenskih materijala koji nastaju prilikom rudarenja. Rezultati analize ukazuju na direktnu povezanost pH vrijednosti sa koncentracijom pojedinih teških metala u procjednoj vodi na način da je njihov sadržaj manji u uslovim alkalne sredine tj. kod smjesa otpadnog stijenskog materijala sa većom pH vrijednosti.*

**Ključne riječi:** rudnička jalovina, stijenski materijali, teški metali, okolinski kriteriji.

#### ABSTRACT

*During the exploitation of ore, waste overburden rock materials are generated that are not suitable for further processing. The quantity and composition of these materials are variable depending on the type of deposit through which mining is carried out. Through long-term research, it has been observed that mineral components within such materials become chemically active and can generate acidic or alkaline mine drainage in appropriate environmental conditions, and such materials need to be disposed of in an environmentally acceptable manner. The main objective of this paper is to analyze the influence of the pH value of waste reactive and non-reactive rock materials generated in mining processes on the content of heavy metals in leachate in order to use the established law in the selection of technology for disposing of polymetallic ore overburden rock materials with minimal negative impact on the environment. The paper presents the results of physicochemical and statistical analysis obtained after experimental research of various waste rock materials generated during mining. The results of the analysis indicate a direct connection between the pH value and the concentration of certain heavy metals in leachate in such a way that their content is lower in alkaline conditions, i.e. in mixtures of waste rock material with a higher pH value.*

**Keywords:** mine tailings, rock materials, heavy metals, environmental criteria.

## 1. UVOD

Tokom eksploatacije rude nastaju otpadni stijenski materijali koji nisu pogodni za daljnju preradu. Sastav ovih otpadnih stijenskih materijala varira ovisno o geološkim zonama na koje se naiđe tokom eksploatacije. Posljedično, oni pokazuju različita hemijska, morfološka, fizikalna i strukturna svojstva. U jalovini polimetalne rude mogu da nastanu različite hemijske reakcije, potaknute atmosferskim uvjetima i drugim faktorima što za posljedicu ima nastajanje nusproizvoda koji predstavljaju rizike za okolni ekosistem, posebno za tlo, površinske i podzemne vode i mogu da uzrokuju značajne posljedice po zdravlje ljudi, biljni i životinjski svijet ako se ne poduzmu adekvatni postupci upravljanja. [1]

Geološki istražni radovi polimetalnog ležišta Rupice kod Vareša radovi su pokazali da u eksploatacionom ležištu polimetalne rude na planini Zvijezdi u Varešu dominira barit, dok su od metala, u ovom ležištu prisutni : cink, olovo, bakar, srebro, zlato, antimon i drugi metali u manjim količinama, koji su sadržani u mineralnom otpadu ovisno od njegove geneze i vrste litološkog sloja. Glavni mineralni otpad pri eksploataciji ove polimetalne rude čine kvarc (15%) koji se javlja u lokalno ekstenzivnim zonama hidrotermalne silicifikacije, karbonati (9%), pirit (6%) i liskuni (3%).[2]

Podaci dobiveni istraživanjem procjednih voda iz otpadnih stijenskih materijala pokazuju da su procjedne vode iz odloženih stijenskih materijala uticale na kvalitet površinskih voda i posredno na životinjski i biljni svijet na području Vareša. [3]

Temeljni cilj ovog istraživanja je utvrditi uslove (tehnologiju) odlaganja otpadnih reaktivnih i nereaktivnih stijenskih/mineralnih materijala koji nastaju u procesima kako bi se postigla neutralna pH vrijednost procjednih voda, izbjegao njihov dodatni tretman u posebnom uređaju za obradu otpadnih voda i time izbjegli ili minimizirali negativni uticaji na okoliš, posebno na površinske i podzemne vode, tlo, floru i faunu, u skladu sa zahtjevima i principima održivog upravljanja otpadnim mineralnim materijalima.

## 2. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA

U ovom poglavlju se opisuje detaljan pristup pripremi eksperimenta kao i metodologiji provođenja fizičko-hemijske analize.

### 2.1. Definisanje uzorka

Da bi se razumjela potpuna razlika između reaktivnih i nereaktivnih stijenskih materijala, pristupa se sofisticiranoj metodologiji osmišljenoj za precizno prepoznavanje ovih materijala unutar njihovog prirodnog konteksta, kako slijedi:

- 1) Pirit i drugi sulfidi u odsustvu karbonata podrazumijevaju reaktivne stijenske materijale;
  - 2) Sam pirit u odsustvu karbonata podrazumijeva-reaktivni stijenski materijal
  - 3) Drugi sulfidi sami u odsustvu karbonata (ako su sulfidi u većini, materijal je najvjerovatnije ruda, a ne otpadna stijena) podrazumijevaju nereaktivne stijenske materijale;
  - 4) Pirit i drugi sulfidi u prisustvu dolomita, ali u odsustvu kalcita implicira reaktivni stijenski materijal;
  - 5) Sam pirit u prisustvu dolomita, ali u odsustvu kalcita implicira reaktivni stijenski materijal (reaktivni materijal);
  - 6) Drugi sulfidi sami u prisustvu dolomita, (ako su sulfidi u većini, materijal je najvjerovatnije ruda, a ne otpadna stijena) ali u odsustvu kalcita impliciraju nereaktivni stijenski materijal;
- : , Drugi sulfidi sami u prisustvu kalcita (ako su sulfidi u većini, materijal je najvjerovatnije ruda, a ne otpadna stijena) podrazumijevaju nereaktivni stijenski materijal; [5]

U svrhu eksperimentalnog istraživanja teških metala (Fe, Pb, Cd, Zn, Cu) u procjednoj vodi iz stijenskih materijala različite reakcije (reaktivne i nereaktivne stijene) iskopanih u ležištu

polimetalne rude na lokalitetu Rupice, područje općine Vareš i njihove ovisnosti od vrijednosti pH, uzeto je devet (9) uzoraka stijenskih materijala različite reakcije iz geoloških bušotina u period 2019. i 2020. godine, koji su usitnjeni na granulaciju  $\geq 100$  mm i postavili u plastičnu burad zapremine  $1\text{m}^3$  izložene atmosferskim padavinama u prirodnim uslovima. Burad su na vrhu otvorena, a na dnu imaju otvore za uzorkovanje procjedne vode. Uzorkovani i usitnjeni stijenski materijal je postavljen u plastičnu burad sa ispunom do 2/3 zapremine. U prva četiri (4) bureta stavljeni su uzorci reaktivnog stijenskog materijala koji pokazuju tendenciju stvaranja kiselih procjednih voda po sljedećem redoslijedu:

1. U prvo bure je postavljen uzorak materijala iz rudne zone, sa oznakom ORE (engl. **ore**-ruda);
2. U drugo bure je postavljen uzorak mineraliziranog mješovitog dolomita krovine (iznad sloja rude), sa oznakom HWMISED (**H**anging**W**all **M**ineralised **S**EDiments);
3. U treće bure je postavljen uzorak mineraliziranog mješovitog dolomita podine i druge litologije (ispod sloja rude), sa oznakom FWMISED (**F**oot**W**all **M**ineralised **S**EDiments);
4. U četvrto bure je postavljen uzorak mineralizirane krovine, sa oznakom HWSED (**H**anging**W**all **S**EDiments);

U preostalim pet (5) buradi stavljeni su uzorci nereaktivnog stijenskog materijala koji ne pokazuju tendenciju generisanja kiselih procjednih voda po sljedećem redoslijedu:

5. U peto bure je postavljen uzorak materijala iz nemineralizirane krovine, nekarbonatni sedimenti, sa oznakom HWSEDNLI (**H**anging**W**all **S**ediments **N**on-**L**imey);
6. U šesto bure je postavljen uzorak materijala iz nemineralizirane podloge, mješoviti dolomit i druge litologije, sa oznakom FWSEDLI (**F**oot**W**all **S**ediments **L**imey);
7. U sedmo bure je postavljen uzorak materijala iz nemineralizirane podloge, nekarbonatni sediment, sa oznakom FWSEDNLI (**F**oot**W**all **S**ediments **N**on-**L**imey);
8. U osmo bure je postavljen uzorak materijala iz glavne zone rasjeda iznad rudnog tijela koji odvaja jursku geologiju od trijarske, sa oznakom FLTZN (Fault Zone);
9. U deveto bure je postavljen uzorak krečnjaka koji se nalazi iznad mineraliziranih slojeva sa oznakom LSTCHRT (**L**imestone **ch**ert).



*Slika 2.1. Eksperimentalni uzorci različitih stijenskih materijala*

Uzorkovanje procjedne vode iz svih devet (9) buradi napunjenih stijenskim materijalima različite reaktivnosti je vršeno svakog mjeseca u periodu od 2,5 godine, prikupljanjem procjedne vode iz svakog bureta preko otvora na dnu, u sterilne boce od 5 litara i označavanjem svakog uzorka procjedne vode sa pripadajućom oznakom uzorka stijenskog materijala (ORE, HWMISED, FWMISED...), kako bi se znalo koji uzorak procjedne vode pripada kojoj vrsti stijenskog materijala. Uzorci procjedne vode su analizirani u licenciranoj laboratoriji nakon svakog mjesečnog uzorkovanja.

## 2.2. Metode hemijske analize

Uzorci procjedne vode su podvrgnuti hemijskoj analizi u laboratoriju u svrhu određivanja potrebnih parametara u svakom uzorku procjedne vode sljedećim metodama:

- pH vrijednost - mjera kiselosti (aciditeta) ili bazičnosti (alkaliteta) vodenih otopina je određivana elektrohemijском metodom na instrumentu pH-metar inoLab pH Level 1 prema standardu BAS EN ISO 10523:2013;
- Koncentracija olovo (Pb), kadmij (Cd) i cink (Zn) u procjednoj vodi su određivane metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije (AAS) na uređaju VARIAN AA-200 sa dodatkom GTA-100 prema standardu BAS ISO 8288:2002, a koncentracije željeza (Fe) prema standardu LRU 5.4-33.

## 3. ANALIZA REZULTATA ISTRAŽIVANJA

Rezultati dvoipogodišnjeg eksperimentalnog pH vrijednosti procjednih voda iz otpadnih stijenskih materijala različite reakcije su prikazani u tabeli 3.1.

*Tabela 3.1. Prosječne pH vrijednosti u procjednim vodama iz reaktivnih i nereaktivnih stijenskih materijala*

| Datum uzorkovanja | Prosječna pH vrijednost |       |
|-------------------|-------------------------|-------|
|                   | RM*                     | NM**  |
| 19.05.2020        | 4,920                   | 7,342 |
| 20.06.2020        | 5,585                   | 7,514 |
| 27.07.2020        | 5,400                   | 7,372 |
| 28.09.2020        | 5,287                   | 7,406 |
| 22.10.2020        | 4,880                   | 7,132 |
| 19.11.2020        | 5,837                   | 7,336 |
| 21.12.2020        | 5,660                   | 6,316 |
| 19.01.2021        | 6,000                   | 7,378 |
| 20.02.2021        | 6,180                   | 7,604 |
| 19.03.2021        | 5,822                   | 7,686 |
| 20.04.2021        | 5,582                   | 7,572 |
| 28.05.2021        | 5,552                   | 7,332 |
| 25.06.2021        | 5,635                   | 7,362 |
| 03.11.2021        | 5,130                   | 7,066 |
| 01.03.2022        | 6,075                   | 7,046 |
| 10.11.2022        | 4,270                   | 5,484 |

\*Reaktivni materijali

\*\* Nereaktivni materijali

Procjedne vode iz reaktivnih stijena u prosjeku imaju umjereno kiselu do ekstremno kiselu vrijednost pH, dok procjedne vode iz nereaktivnih stijena u prosjeku imaju neutralnu do slabo alkalnu vrijednost pH. Od 9 analiziranih uzoraka, 4 uzorka pripadaju grupi jako kiselih i kiselih stijenskih materijala s rasponom vrijednosti pH od 3,82 do 6,18. Ostalih 5 uzorka pripada grupi neutralnih i slabo alkalnih stijenskih materijala s rasponom vrijednosti pH od 5,48 do 7,69.

Rezultati dvoipogodišnjeg eksperimentalnog ispitivanja koncentracije teških metala (olova, željeza, kadmija, cinka, bakra) procjednih voda iz otpadnih stijenskih materijala različite reakcije su prikazani u tabeli 3.2.

Tabela 3.2. Prosječne vrijednosti koncentracija teških metala (Pb,Cd,Zn,Fe i Cu) u procjednim vodama iz reaktivnih i nereaktivnih stijenskih materijala

| Datum uzorkovanja | Olovo Pb (mg/L) |       | Kadmij Cd (mg/L) |        | Cink Zn (mg/L) |       | Željezo Fe (mg/L) |       | Bakar Cu (mg/L) |       |
|-------------------|-----------------|-------|------------------|--------|----------------|-------|-------------------|-------|-----------------|-------|
|                   | RM              | NM    | RM               | NM     | RM             | NM    | RM                | NM    | RM              | NM    |
| 19.05.2020        | 0,616           | 0,003 |                  |        |                |       | 142,433           |       |                 |       |
| 20.06.2020        | 0,592           | 0,003 | 0,124            | 0,0006 | 40,212         | 0,094 | 77,907            | 0,214 | 4,27            | 0,002 |
| 27.07.2020        | 0,592           | 0,027 | 0,098            | 0,0006 | 37,405         | 0,044 | 52,103            | 0,78  | 5,70            | 0,002 |
| 28.09.2020        | 0,674           | 0,014 | 0,218            | 0,001  | 75,044         | 0,116 | 108,105           | 1,964 | 1,77            | 0,026 |
| 22.10.2020        | 0,541           | 0,052 | 0,064            | 0,001  | 28,036         | 0,016 | 23,736            | 0,118 | 6,51            | 0,001 |
| 19.11.2020        | 3,659           | 0,021 | 0,326            | 0,0008 | 102,343        | 0,101 | 108,585           | 1,834 | 1,52            | 0,004 |
| 21.12.2020        | 1,929           | 0,057 | 0,100            | 0,0008 | 33,720         | 0,573 | 42,427            | 0,908 | 12,68           | 0,020 |
| 19.01.2021        | 0,290           | 0,056 | 0,056            | 0,001  | 22,530         | 0,163 | 38,628            | 0,936 | 1,00            | 0,010 |
| 20.02.3021        | 0,463           | 0,025 | 0,101            | 0,001  | 22,018         | 0,049 | 56,631            | 0,388 | 1,56            | 0,003 |
| 19.03.2021        | 0,534           | 0,004 | 0,105            | 0,001  | 36,420         | 0,061 | 85,073            | 0,368 | 3,70            | 0,007 |
| 20.04.2021        | 0,136           | 0,000 | 0,033            | 0,00   | 21,628         | 0,043 | 31,581            | 0,258 | 0,91            | 0,000 |
| 28.05.2021        | 0,489           | 0,000 | 0,132            | 0,00   | 41,985         | 0,083 | 45,038            | 0,058 | 2,88            | 0,000 |
| 25.06.2021        | 0,498           | 0,002 | 0,174            | 0,00   | 77,753         | 0,131 | 148,835           | 0,847 | 4,27            | 0,000 |
| 03.11.2021        | 0,201           | 0,036 | 0,046            | 0,001  | 53,984         | 1,078 | 208,019           | 1,414 | 2,71            | 0,000 |
| 01.03.2022        | 0,190           | 0,037 | 0,262            | 0,002  | 72,677         | 0,734 | 245,540           | 1,892 | 1,49            | 0,004 |
| 10.11.2022        | 0,157           | 0,038 | 0,547            | 0,002  | 86,502         | 0,892 | 597,722           | 1,466 | 9,10            | 0,006 |

Koncentracije ispitivanih teških metala pokazuju značajno povećanje u procjednoj vodi koja proizlazi iz reaktivnih stijenskih formacija u usporedbi s njihovim nereaktivnim parnjacima. Ova uočljiva razlika se pripisuje nižim pH vrijednostima povezanim s reaktivnim stijenskim materijalima, pojačavajući otapanje i mobilizaciju teških metala.

Različita istraživanja pokazuju da reakcija, izražena kao pH vrijednost, snažno utiče na otapanje i mobilnost većine mikroelemenata. Mala pH vrijednost utiče na intenzivniju topivost i mobilnost većine mikroelemenata (Fe, Zn, Cd, Pb, Fe, Cu i dr.). Prema tome, što je pH vrijednost niža to je topivost i mobilnost mikroelemenata veća. Neutralna i alkalna vrijednost pH značajno doprinosi nižoj topivosti i imobilnosti mikroelemenata. [4]

Rezultati fizičko-hemijske analize procjednih voda iz reaktivnih i nereaktivnih stijenskih materijala su statistički obrađeni pomoću statističkih alata u programu Excel. Na osnovu rezultata prikazanih u prethodnim tabelama izvršena su testiranja statističke značajnosti razlika aritmetičkih sredina vrijednosti pH, i koncentracija teških metala (Pb, Cd, Zn, Fe i Cu) u procjednim vodama iz reaktivnih i nereaktivnih stijenskih materijala u cilju utvrđivanja da li pH značajno utiče na koncentracije navedenih/istraživanih fizičko-hemijskih parametara u procjednim vodama ili je njihovo variranje posljedica uticaja nekih drugih faktora.

#### 4. ZAKLJUČAK

Ovaj metodički pristup pružio je ključne uvide u mehanizme na kojima se temelji stvaranje kiselih procjednih voda i olakšalo formuliranje ciljanih strategija za njihovu kontrolu i upravljanje unutar okruženja odlagališta.

Izradom mješavine reaktivnih i nereaktivnih stijenskih materijala u precizno uravnoteženom omjeru, detaljnom hemijskom analizom ključnih parametara napravljene mješavine, i njihovog

međudjelovanja, potvrđuje se da ovaj jedinstveni pristup ima potencijal značajnog smanjenja i ublažavanja nastajanja kiselih procjednih voda u tijelu odlagališta. Rezultati ukazuju na značajno smanjenje mobilnosti jona, posebno teških metala, u procjednoj vodi primjenom predložene kombinacije odlaganja reaktivnih i nereaktivnih stijenskih materijala. Ovi rezultati naglašavaju značaj implementacije odgovarajućih praksi upravljanja, uključujući strateško korištenje reaktivnih i nereaktivnih materijala i usvajanje tehnologija tretmana, u ublažavanju ekoloških posljedica procjednih voda sa odlagališta.

Prihvatanjem najboljih dostupnih tehnika, ovaj pristup ne samo da smanjuje utjecaj na okoliš, već je pokazao i značajne ekonomske benefite. Ovo potvrđuje efikasnost predložene tehnologije odlaganja u usklađivanju sa ekološkim standardima i zahtjevima, čime se štiti okoliš bez potrebe za dodatnim tretmanom procjednih voda. Kroz razumno korištenje resursa i optimizaciju procesa odlaganja otpada, ostvaruju se značajne uštede, što dodatno potvrđuje održivost ovakvih i sličnih projekata.

## 5. REFERENCE

- [1] Tomičević, D.: Elaborat o regionalnim geološkim istraživanja kompleksnih mineralizacija olova, cinka i barita područja Vareša (lokalitet Rupice) za 1982. godinu, Geoinstitut Sarajevo, 1983
- [2] Adriatic Metals PLC, Environmental and Social Impact Assessment Vares Project Polymealic Mine - Environmental and Social Baseline, Wardell Armstrong ltd London, 2021, 334
- [3] Jeff, Taylor, Sophie, Pape and Nigel, Murphy, A Summary of Passive and Active Treatment Technologies for Acid and Metalliferous Drainage, 29-31, Earth System Australia PTY ltd, 2005.
- [4] Goletić Š., Beganović S., Prčanović H., Duraković M.: Research of the origin of heavy metals in the soil in the area of Zenica valley, 8th International Symposium on Environmental and Material Flow Management – EMFM 2018, Zenica, B&H, 14-16 November 2018.