

Skład mineralny i właściwości sorpcyjne kilku pospolitych skał ilastych Polski*

Wanda S. Sikora**, Leokadia Budek**

Postępujące zanieczyszczenie środowiska, m.in. metalami ciężkimi rodzi potrzebę stworzenia bazy sorbentów mineralnych, które pozwoliłyby powstrzymać rozprzestrzenianie się zanieczyszczeń w środowisku. Sorbenty takie, oprócz wysokiej efektywności sorpcyjnej, powinny być możliwie tanie, łatwo dostępne i szeroko rozprzestrzenione. Warunki takie spełniają skały ilaste, pokrywające prawie całą powierzchnię Polski. Badania zanieczyszczenia różnego rodzaju osadów ilastych (gleb, osadów aluwialnych i in.) metalami ciężkimi (Bojakowska & Sokołowska, 1992a, 1992b; Bojakowska i in., 1992; Ciszewski, 1993; Helios-Rybicka, 1992; Helios-Rybicka, 1993; Helios-Rybicka & Kyzioł, 1991) wskazują, które z nich najłatwiej zatrzymują te metale w warunkach naturalnych. Równocześnie prowadzone eksperymentalne badania dostarczają informacji o tym, które cechy skał ilastych w istotny sposób wpływają na ich właściwości sorpcyjne (Budek i in. 1991; Helios-Rybicka & Kyzioł, 1991; Sikora & Budek, 1992). Wszystko to powinno pozwolić w przyszłości na prawidłowy dobór sorbentów ilastych i modyfikowanie ich właściwości poprzez wprowadzanie odpowiednich dodatków i optymalizację warunków ich pracy.

Celem niniejszej pracy było określenie właściwości sorpcyjnych kilku pospolitych skał ilastych Polski w powiązaniu z ich składem mineralnym.

Metodyka badań

Skład mineralny określono w oparciu o badania rentgenograficzne i termiczne. Przed pomiarami próbki przetrzymywano w higroscacie przy wilgotności 55%.

Badania rentgenograficzne wykonano na dyfraktometrze DRON-3. Wykonano dyfraktogramy przeglądowe preparatów nieorientowanych w zakresie 3–70° (2θ), a następnie, przy dwóch różnych wzmocnieniach, dyfraktogramy preparatów orientowanych w zakresie 3–35° (2θ).

Badania termiczne wykonano na derywatografie z mikroprocesorem w zakresie 20–1000°C. Próbkę o masie 50 mg ogrzewano liniowo w tygielkach platynowych w atmosferze powietrza z prędkością 10°C/min. W charakterze próbki odniesienia stosowano Al₂O₃. Z próbki łupka przywęglowego z KWK Borynia przed analizą termiczną usunięto nadmiar substancji organicznej; spalono ją 30%-owym H₂O₂, na zimno.

Wykonano wskaźnikowe analizy chemiczne obejmujące pierwiastki główne: Al, Fe i Ti oraz śladowe: Pb, Cd, Cu i Zn. Al i Fe oznaczono metodą kompleksometryczną, Ti kolorometrycznie natomiast pierwiastki śladowe oznaczono metodą ASA. Określono również kwasowość czynną i potencjalną badanych próbek skał badając pH ich zawiesin

odpowiednio w wodzie i w 1M roztworze KCl (Lityński i in., 1977).

Eksperymenty sorpcji i desorpcji Pb, Cd, Zn i Cu wykonano w zawiesinach o stężeniu równym 1%. Sorpcję przeprowadzono w azotanowych roztworach metali o stężeniach wyjściowych (C₀) zmieniających się od 5–5000 mg/dm³. Do desorpcji użyto 1M roztworu octanu amonowego. Procedura wykonywanych eksperymentów sorpcji i desorpcji została opisana w pracy Sikory & Budek (1992).

Ta ilość metalu, którą po zasorbowaniu udaje się zdesorbować nazywana jest w pracy „formą wymienialną”. Różnica pomiędzy całkowitą ilością zasorbowanego metalu a ilością która ulega desorpcji jest miarą udziału formy określonej w pracy jako „niewymienialna”.

Wyniki badań

S k ł a d m i n e r a l n y

Zwierzczelina bazaltowa z Męcinki (ZB-M): Przebadało dwie próbki zwierzczeliny bazaltowej z Męcinki, makroskopowo różniące się barwą; Próbkę barwy żółto-brązowej oznaczoną symbolem ZB-M/202 i próbkę barwy brunatnej oznaczoną symbolem ZB-M/222. Badania rentgenograficzne wykazały, że próbki te różnią się głównie obecnością hematytu; w próbce ZB-M/202 nie stwierdzono tego minerału, natomiast na rentgenogramie próbki ZB-M/222 pojawiło się jego pięć najsilniejszych linii (2,52; 2,70 Å i in.). Zasadniczym składnikiem obu próbek jest smektyt (linia 15 Å, przesuwająca się po nasyceniu próbki glikolem etylenu do 17 Å). Położenie linii 001 smektytu ok. 15 Å, wskazuje że w przestrzeniach międzypakietowych zawiera on głównie kationy dwuwartościowe. Temperatura dehydroksylacji tego smektytu ok. 510°C sugeruje, że jest to smektyt typu beidellitu lub żelazistego beidellitu. Wniosując na podstawie ubytku masy próbki, towarzyszącego dehydroksylacji smektytu, obie próbki zawierają bardzo zbliżone ilości tego minerału. W obu próbkach zwierzczeliny stwierdzono także minimalne ilości kaolinitu.

Less z Ruszczy (L-R): Dominującym składnikiem mineralnym badanego lessu jest kwarc. Na dyfraktogramie próbki pojawiły się prawie wszystkie linie tego minerału. Jego znaczny udział w próbce potwierdził obserwowany na krzywej DTA charakterystyczny efekt endotermiczny (576°C) przemiany polimorficznej Q_β → Q_α. W skale obecne są w niewielkiej ilości skaleni (linie 3,24; 3,19 Å i in.), a także minerały ilaste. Substancja ilasta zawiera smektyt (linia ok. 15 Å, a po glikolowaniu — ok. 17 Å i in.), minerał mikowy (linia 10 Å i in.) oraz kaolinit (linia 7,16 Å i in.). Ostre, wąskie linie podstawowe miki sugerują, że w przewadze jest to mika detryczna, typu muskowitu. Na podstawie badań termicznych oszacowano, że próbka zawiera kilkanaście procent smektytu i kilka procent kaolinitu.

Łupek przywęglowy „Borynia” (LW-Bo): Łupek przywęglowy z KWK Borynia zawiera, jako składniki główne, kwarc (linia 3,34 Å i in.), kaolinit (linia 7,25 Å i in.) i illit (linia 9,9 Å i in.) (ryc. 3). Obecna jest w nim także

*Badania stanowiły fragment projektu badawczego nr 906129101 i były finansowane przez Komitet Badań Naukowych

**Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, AGH, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

niewielką ilość dolomitu (linia 2,89 Å). Można przypuszczać, że próbka zawiera także minimalną ilość magnezytu, kalcytu i hematytu (słabe, pojedyncze linie odpowiednio: 2,98; 3,03 i 2,70 Å).

Dla skały tej wykonano badania rentgenograficzne preparatów nieorientowanych zarówno próbki surowej jak i wydzielonej zeń frakcji < 60 µm. Okazało się, że frakcja < 60 µm ma skład mineralny prawie identyczny jak próbka surowa: zawiera ona jedynie nieco mniej dolomitu i nie zawiera kalcytu.

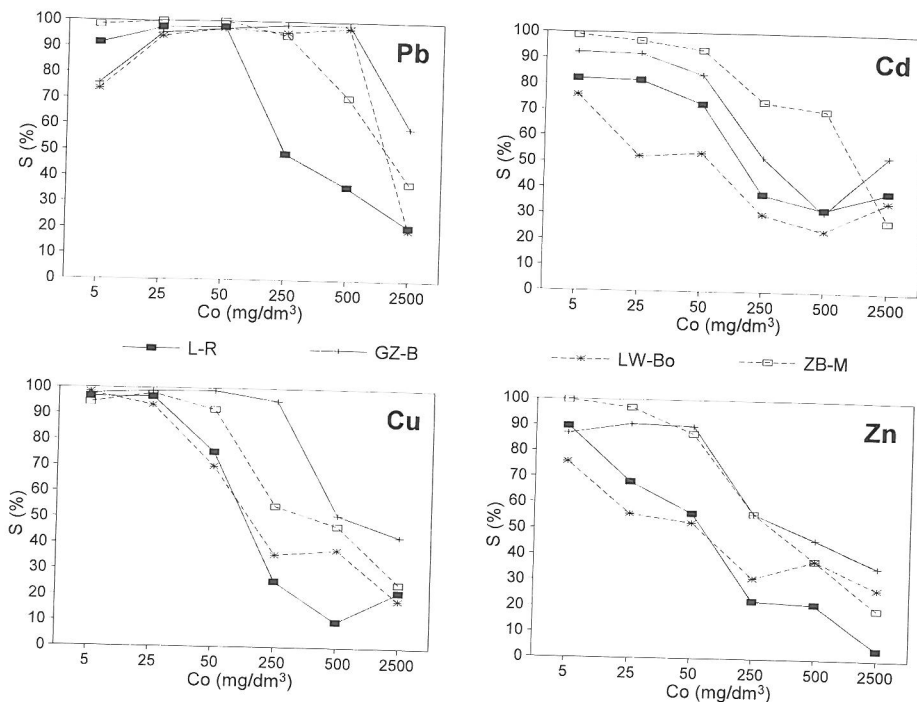
Badania termiczne frakcji < 60 µm ujawniły obecność

substancji organicznej. Jej spalanie w zakresie temperatur 220–640°C pokrywa się częściowo z reakcją dehydroksylacji kaolinitu, co uniemożliwia oszacowanie zawartości tego minerału. Łączny ubytek masy towarzyszący tym dwu reakcjom wynosi 9,7%.

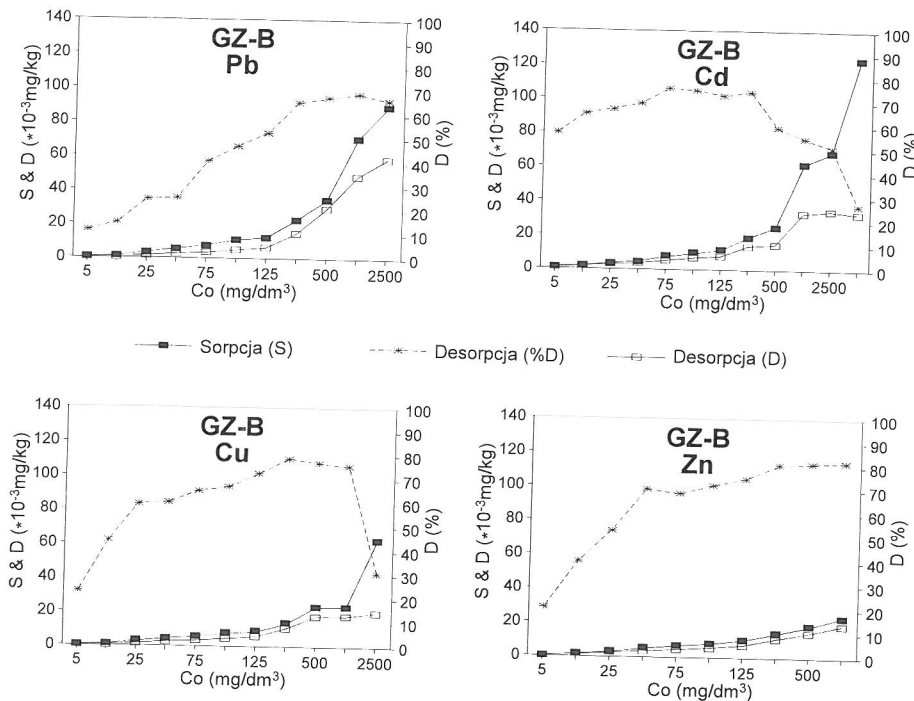
Glina zwałowa Bełchatów (GZ-B): Próbka zawiera sporą ilość kwarcu (linia 3,34 Å i in. i charakterystyczny efekt endotermiczny na krzywej DTA). Zawiera ona także kalcyt (linia 3,02 Å i in.), dolomit (linia 2,88 Å i in.), skalenie (linie 3,23; 3,19; 3,15 Å i in.) oraz minerały ilaste (linie 14,3; 10,0; 7,12 Å i in.). Spośród minerałów ilastych najczęściej jest smektytu (linia 14,3 Å przesuwająca się po nasyceniu próbki glikolem do 17,7 Å i in.), którego udział można szacować na ok. 5%, mniej miki (linia 10 Å i in.) i kaolinitu (linia 7,16 Å i in.). Udział minerałów ilastych w składzie gliny zwałowej Bełchatów jest na tyle mały, że badania termiczne praktycznie nie wykazały ich obecności. Ubytek masy próbki związany z asymetrycznym efektem endotermicznym dysocjacji kalcytu (783°C) pozwala ocenić, że zawartość tego minerału jest rzędu 18%.

Charakterystyka chemiczna

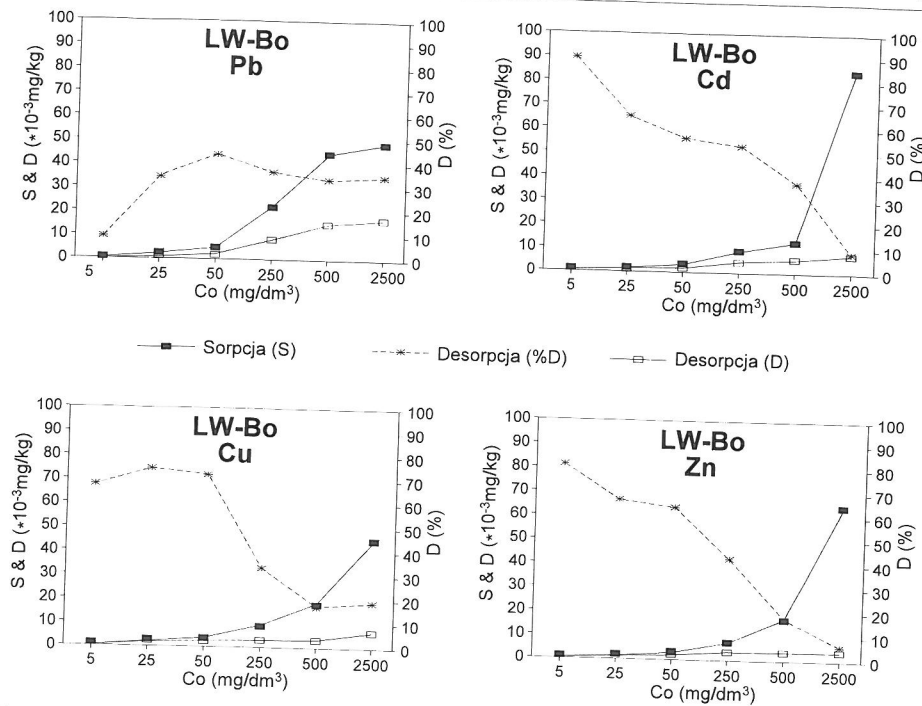
Wyniki badań chemicznych i pH badanych próbek zostały przedstawione w tab. I. Skład chemiczny badanych próbek z punktu widzenia pierwiastków głównych jest dość zróżnicowany. Zawartość Al, uważana za wskaźnik udziału minerałów ilastych, jest ok. dwukrotnie wyższa w zwietzelinach bazaltowych i łupku przywęglowym niż w próbkach lessu i gliny zwałowej. Próbki zwietzelin bazaltowych charakteryzują się najwyższą zawartością Fe i Ti. Próbka zwietzeliny ZB-M/202 zawiera mniej Fe niż próbka ZB-M/222 choć ocena wstępna na podstawie barwy sugerowała raczej sytuację odwrotną. Glina zwałowa (GZ-B) i less (L-R) wykazują zbliżone zawartości Fe i Ti. Oba te pierwiastki występują w najmniejszej ilości w łupku przywęglowym (ŁW-Bo). Zawartość pierwiastków śladowych jest w badanych próbkach dość zróżnicowana; najmniej zróżnicowana jest zawartość kadmu. Stosunkowo wysokie zawartości tych pierwiastków wykazuje łupek przywęglowy (ŁW-Bo), natomiast glina zwałowa (GZ-B)



Ryc. 1. Skuteczność wychwytywania metali z roztworu (%S) przy różnych stężeniach roztworu



Ryc. 2. Właściwości sorpcyjne zwietzeliny bazaltowej z Męcinki (ZBM/202)



Ryc. 5. Właściwości sorpcyjne łupka przywęglowego z Boryni (ŁWBo)

małym Co (2500 mg/dm³) wielkość sorpcji osiąga wartości 80 000 mg/kg i 120 000 mg/kg, odpowiednio dla Pb i Cd. Przy niewielkich stężeniach Pb, Zn i Cu w roztworze są one sorbowane przez badaną zwierzelinę głównie w formie niewymiennej, trudnej do uruchomienia; dla $Co = 5$ mg/dm³ — procent desorpcji (%D), który jest miarą wymiennalności metali, jest ok. 20%. W miarę wzrostu stężenia wyjściowego (Co), procent desorpcji wzrasta i maksymalnie kształtuje się na poziomie ok. 80%.

Kadm już od najniższych stężeń sorbowany jest przede wszystkim w formie łatwej do uruchomienia; procent desorpcji rośnie od 60 do 75%. Po przekroczeniu stężenia 250 mg/dm³, kiedy to obserwuje się gwałtowny przyrost wielkości sorpcji, procent desorpcji zaczyna spadać, a więc w procesie sorpcji nabiera znaczenia zjawisko powodujące sorpcję w formie niewymiennej; być może zachodzi tu wytrącanie lub/i wychwytywanie produktów hydrolyzy Cd. Również w przypadku Cu przy najwyższym badanym stężeniu wyjściowym (Co) następuje gwałtowny spadek %D.

Dla brunatnej zwierzeliny bazaltowej ZBM/222 wykonano jedynie wskaźnikowe badania sorpcyjne dla trzech stężeń wyjściowych. Uzyskano wyniki identyczne jak dla próbki ZBM/202. Obie próbki zwierzeliny bazaltowej z Męcinki różnią się przede wszystkim formami mineralnymi zawartego w nich żelaza. Upoważnia to do stwierdzenia, że wpływ formy mineralnej występowania żelaza (przy jego zawartości ok. 8–11% Fe) na właściwości sorpcyjne skał ilastych jest więc niezauważalny.

Dla lessu (ryc. 3), gliny zwałowej (ryc. 4) i łupka przy-

węglowego (ryc. 5), w zakresie do stężenia wyjściowego $Co = 500$ mg/dm³, obserwuje się w niewielkim stopniu różnicowany przyrost wielkości sorpcji wszystkich metali. Sorpcja w tym zakresie maksymalnie osiąga wielkość 20 000 mg/kg. Jedynie Pb na łupku oraz glinie zwałowej jest sorbowany w tym zakresie w większej ilości, osiągającej maksymalnie 40 000 mg/kg. Wzrost stężenia wyjściowego powyżej 500 mg/dm³ powoduje gwałtowny przyrost sorpcji wszystkich metali przez wszystkie badane próbki. Ostatecznie przy stężeniu 2500 mg/dm³ wielkość sorpcji jest dość zróżnicowana. Dla Pb osiąga ona wartości od 50 000 (ŁWBo) do 140 000 (GZB) mg/kg, dla Cd od 70 000 (LR) do 130 000 (GZB) mg/kg, dla Zn od 20 000 (LR) do 80 000 (GZB) mg/kg, a dla Cu od 30 000 (LR) do 100 000 mg/kg (GZB).

Próbki lessu, gliny zwałowej i łupka przywęglowego, podobnie jak zwierzelina bazaltowa, kadm wychwytyują początkowo przede wszystkim w formie wymiennej i dopiero przy Co 125–500 mg/dm³ forma niewymiennej zaczyna przeważać nad wymienną. Dla tych trzech próbek w podobny sposób kształtuje się relacja pomiędzy ilościami Zn i Cu usuwanymi z roztworu w obu tych formach. Ołów natomiast, praktycznie w całym zakresie badanych stężeń Co wychwytywany jest w przeważającej ilości w formie niewymiennej.

Porównanie właściwości sorpcyjnych przebadanych próbek wskazuje, że dwie z nich, a mianowicie zwierzelina bazaltowa z Męcinki (ZBM/202) i glina zwałowa z Bełchatowa (GZB), generalnie są lepszymi sorbentami Cu, Zn, Cd i Pb niż dwie pozostałe. Jednakże przy niektórych stężeniach metali w roztworze i dwie pozostałe wychwytyują zbliżone, a nawet i większe ilości poszczególnych metali. Tak np. łupek przywęglowy z Boryni, w szerokim zakresie stężeń (25–250 mg/dm³) wychwytyuje z roztworu ołów w przybliżonych ilościach, jak ZBM/202 i GZB, natomiast less z Ruszczy (LR) ma przewagę nad GZB przy najniższym badanym stężeniu. Ołów wiązany jest przez badane próbki stosunkowo mocno; poza zwierzeliną bazaltową pozostałe próbki wychwytyują go, w całym zakresie stężeń, w przeważającej ilości w formie niewymiennej. W przypadku zwierzeliny bazaltowej ZBM/202 natomiast, ponad 50% Pb usuniętego z roztworu przy stężeniach $Co > 125$ mg/dm³, można ponownie uruchomić octanem amonowym (forma wymienna). Cynk, zasadniczo w całym zakresie stężeń, w największych ilościach jest usuwany z roztworu przez ZBM/202 i GZB; tylko przy najniższym stężeniu GZB ustępuje nieco próbce lessu z Ruszczy, a przy największym sorpcja przez próbkę ZBM/202 spada poniżej tejże dla ŁWBo. Różnie, dla różnych próbek, kształtuje się relacja pomiędzy ilością Zn wychwytywanego z roztworu w formie wymiennej i niewymiennej. I tak np. zwierzelina bazaltowa ZBM/202 w miarę wzrostu stężenia Zn w roztworze coraz większą ilość tego metalu przyjmuje na pozycje wymiennej, a próbki LR i ŁWBo — przeciwnie, na

Tab. I. Charakterystyka chemiczna badanych próbek

Próbka	Zawartość							CEC* (meq/100g)	pH	
	(% wag.)			(ppm)					w wodzie	w KCl
	Al	Fe	Ti	Pb	Cd	Cu	Zn			
ZB-MM/20210	10,89	10,87	1,99	22	4	39	108	57,1	6,6	5,3
ZB-M/222	8,75	8,23	1,37	20	5	43	280	n.o.	6,3	5,1
Gz-B	4,39	1,55	0,28	136	3	9	40	6,4	8,0	7,6
L-R	4,75	1,68	0,44	46	9	65	62	7,2	7,5	7,1
ŁW-Bo	11,34	0,98	0,22	75	3	116	175	8,0	8,1	8,3

*Oznaczenia wykonała mgr B. Jędrzejczyk