

## Nowe zastosowania chalcedonitu jako sorbentu w procesie oczyszczania wód

Danuta Tchórzewska\*, Jacek Pabis\*, Iwona Kosk\*, Marek Nieć\*\*

*Chalcedonit występujący w górnourajskim kompleksie węglanowym w antyklinie Inowłódza wykorzystywany jest do produkcji kruszywa drogowego. Wykonane badania chalcedonitu ze złoża Teofilów dokumentują jego właściwości wielosurowcowe umożliwiające jego wykorzystanie w przemyśle cementowym (jako uzupełniający surowiec krzemonośny), chemii gospodarczej (jako wypełniacz) i ochronie środowiska jako sorbent. Wykorzystanie go jako sorbentu umożliwia jego dużą porowatość dochodząca do 35%. Próby takiego jego zastosowania do uzdatniania wody wykazały, że nadaje się on dobrze do: usuwania planktonu, żelaza i manganu, w lepszym stopniu niż tradycyjnie używany do tego celu antracyt. Ze względu na ograniczony obszar występowania chalcedonitu i jego znaczenie jako surowca znajdującego zastosowanie w inżynierii środowiska jego zasoby powinny być chronione, a jego wykorzystywanie jako kruszywa drogowego ograniczone.*

**Słowa kluczowe:** chalcedonit, sorbenty, oczyszczanie wód, ochrona środowiska

Danuta Tchórzewska, Jacek Pabis, Iwona Kosk & Marek Nieć — **The use of chalcedonite as a sorbent for water treatment.** Prz. Geol., 49: 303–306.

*S u m m a r y.* Chalcedonite that occurs within Upper Jurassic limestone formation of the Inowłódz anticline is used for crushed stone production. The detailed investigations of chalcedonite from Teofilów deposit demonstrate the possibility of its varied utilization: in cement industry (siliceous raw material), chemical industry (filler) and environment protection (sorbent). High porosity up to 35% allows to use it as a sorption material. It was successfully applied for water treatment to reduce the content of plankton iron and manganese, more widely than traditionally used anthracite. Because of the limited area of chalcedonite occurrence and valuable properties that allow its utilization in environment engineering, chalcedonite deposits should be protected and their use as a crushed stone limited.

**Key words:** chalcedonite, sorbents, water treatment, environmental protection

Obecność chalcedonitu w utworach jury górnej w rejonie Tomaszowa Mazowieckiego jest znane od dawna. Stanowi kopalinę unikatową w Polsce, bowiem jego występowanie stwierdzono, jedynie w tym obszarze (Różycki, 1947). Jest skałą powstałą w wyniku sylikfikacji skał wapienno-marglistych w najniższych ogniwach oksfordu w skrzydłach antykliny inowłodzkiej.

Chalcedonit był przedmiotem szczegółowych badań mineralogiczno-petrograficznych Morawieckiego (1955), oraz Ratajczaka i Wyszomirskiego (1991). Jego właściwości surowcowe były badane w trakcie dokumentowania geologicznego złóż, jak również były przedmiotem specjalnych badań możliwości jego wielosurowcowego wykorzystania (Chojecki, 1986; Poleszak & Tchórzewska, 1989; Tchórzewska i in., 1990, 1991; Ratajczak & Wyszomirski, 1991). Głównym kierunkiem jego zastosowania jest dotychczas produkcja kruszywa. Eksploatowany jest od wielu lat ze złoża Teofilów. Wydobywany tam surowiec, w ilości około 0,2 mln t rocznie jest stosowany do produkcji kruszyw drogowych. Ponadto udokumentowane zostały jego zasoby także w złożach Dęborzyczka (11,29 mln t) oraz Gapinin (0,23 mln t) i Lubocz (0,16 mln t) zaliczane do grupy „kamieni drogowych i budowlanych”. Łącznie zasoby chalcedonitu w rozpoznanych złożach wynoszą 32,6 mln t (*Bilans...* 1999).

Miękkość kompleksu chalcedonitowego dochodzi do kilkudziesięciu metrów. Tworzy go zespół nieregularnych ławic spękanego chalcedonitu o miąższości 5–50 cm, prze-

dzielanych przewarstwieniami o podobnej miąższości, mułkowo-ilastymi ze skupieniami spękanego chalcedonitu. Głównym składnikiem przerostów jest pelit krzemionkowy. Przerosty te nie stanowiące kopaliny użytecznej z punktu widzenia produkcji kruszywa tworzą odpady w ilości do 50% masy urabianych skał. Odpady te zawierające 90–95% SiO<sub>2</sub> są częściowo wykorzystywane przez przemysł ceramiczny.

Chalcedonit występuje w złożu Teofilów w trzech odmianach różniących się barwą:

- mleczno-niebieskiej o nierównym, gładkim przełamie, dzielącą się na ostrokrawędziste bloczki,
- szaro-niebieskiej o szorstkiej powierzchni przełamu
- czerwono-brunatno-żółtej z nalotami tlenków manganu.

Odmiany te w złożu występują w sposób nieregularny. Skały te odznaczają się wysoką zawartością SiO<sub>2</sub>, wynoszącą od ok. 94,0 do ponad 98,0% (tab. 1). W całym złożu wraz z przerostami mułkowymi zawartość SiO<sub>2</sub> wynosi średnio 85%. Podstawową masę skały tworzy chalcedon mikro- i kryptoziarnisty. W niewielkiej ilości występują ziarna kwarcu autigenicznego i detrytycznego. Zawartość chalcedonu wynosi ok. 90%, a wskaźnik stopnia wykrywania krzemionki określany metodą Murata i Normana (1976) wynosi 1,4 do 5,2 i średnio 2,9.

Cechą charakterystyczną chalcedonitu jest jego niska gęstość przestrzenna (średnio 2,03 t/m<sup>3</sup>) i duża porowatość wynosząca 14–35%.

Pod koniec lat 70. w Pracowni Geologicznej ówczesnego Instytutu Przemysłu Wiążących Materiałów Budowlanych (obecnie po zmianie nazwy Instytut Mineralnych Materiałów Budowlanych) w Krakowie stwierdzono, że w wielu przypadkach sposób użytkowania eksploatowanych kopalń nie uwzględnia w pełni różnorodnych możliwości

\*Instytut Mineralnych Materiałów Budowlanych, Oddz. Kraków, ul. Cementowa 1, 00-969 Kraków

\*\*Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią, PAN, ul. Wybickiego 7, 31-261 Kraków

ich zastosowań. Złoża kopalin o specyficznych właściwościach i małym rozprzestrzenieniu powinny być szczególnie chronione. W związku z tym zainicjowany został i podjęty do realizacji program prac badawczych mających na celu ochronę złóż kopalin z uwagi na specyficzne ich walory surowcowe.

W badaniach tych zwrócono m.in. uwagę na chalcedonit jako surowiec krzemonośny, który może być przydatny jako uzupełniający w produkcji cementu. Badania przeprowadzono w latach 1988–1989 (Poleszak & Tchórzewska, 1989; Tchórzewska i in., 1990, 1991). Próby do badań pobrane zostały ze złoża oraz ze zbiorników osadczycy, gdzie gromadzone są najdrobniejsze frakcje surowca chalcedonitowego, stanowiące odpady po jego płukaniu stosowanym w trakcie produkcji różnych frakcji kruszywa drogowego. Badania te wykazały, że chalcedonit odznacza się dużą porowatością, wahającą się od 14,0 do 35,0% oraz dużą nasiąkliwością 3,4 do 14,0%. Takie właściwości fizyczne chalcedonitu zachęciły do przeprowadzenia szczegółowych badań sorpcyjnych i możliwości stosowania go w procesach oczyszczania wody pitnej.

Ratajczak i Wysomirski (1991) na podstawie badań 14 próbek chalcedonitu wypowiedzieli się sceptycznie na temat możliwości jego wykorzystania jako dodatku do produkcji cementu, jako materiału ogniotrwałego, kruszywa do betonu oraz do produkcji sorbentów. Stwierdzili jego przydatność jako wypełniacza do produkcji farb i lakierów. Opinii tej, odnośnie wykorzystania chalcedonitów do produkcji cementów oraz jako sorbentów, nie potwierdzają wyniki wcześniejszych i obecnych systematycznych badań przeprowadzonych w Instytucie Mineralnych Materiałów Budowlanych na próbkach pobranych z całego złoża (Poleszak & Tchórzewska, 1989; Tchórzewska i in., 1990, 1991).

Na zlecenie Instytutu Mineralnych Materiałów Budowlanych, w Instytucie Energochemii i Sorbentów Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie zostały wykonane badania specjalistyczne właściwości sorpcyjnych chalcedonitu. W badaniach tych jako próbę porównawczą zastosowano węgiel antracytowy, który jest stosowany jako sorbent w procesach filtracji wody. Badano surowy chalcedonit oraz zgranulowane tworzywo chalcedonitowe, wyprodukowane według receptury opracowanej w Instytucie Mineralnych Materiałów Budowlanych. Podstawowym składnikiem tego tworzywa jest chalcedonit, z

różnymi dodatkami nietoksycznych składników mineralnych. Głównymi cechami otrzymanego zgranulowanego tworzywa jest jego lekkość, twardość i duża porowatość.

Badania tworzywa chalcedonitowego i chalcedonitu zostały przeprowadzone z zastosowaniem podstawowych metod, tj. pomiaru adsorpcji argonu, oznaczenia sorpcji par wody i porozymetrii rtęciowej. Otrzymane wyniki wskazują, że całkowita objętość porów dla węgla antracytowego, chalcedonitu i zgranulowanego tworzywa chalcedonitowego wynosi odpowiednio: 0,011, 0,04 i 0,064 cm<sup>3</sup>/g. Powierzchnia właściwa badanych próbek jest niewielka, co pozwala sądzić, że tworzą ją głównie makropory i drobne szczeliny, które są prawdopodobnie odpowiedzialne za bardzo dobre działanie filtracyjne tego surowca, gdyż umożliwiają one gromadzenie się w nich planktonu i związków Fe i Mn.

Wyniki badań sorpcji par wody wskazują, że zarówno chalcedonit jak i tworzywo chalcedonitowe posiadają podobny kształt izoterm sorpcji pary wodnej jak uzyskiwany w przypadku węgla aktywnych, powszechnie stosowanych w procesach filtracji.

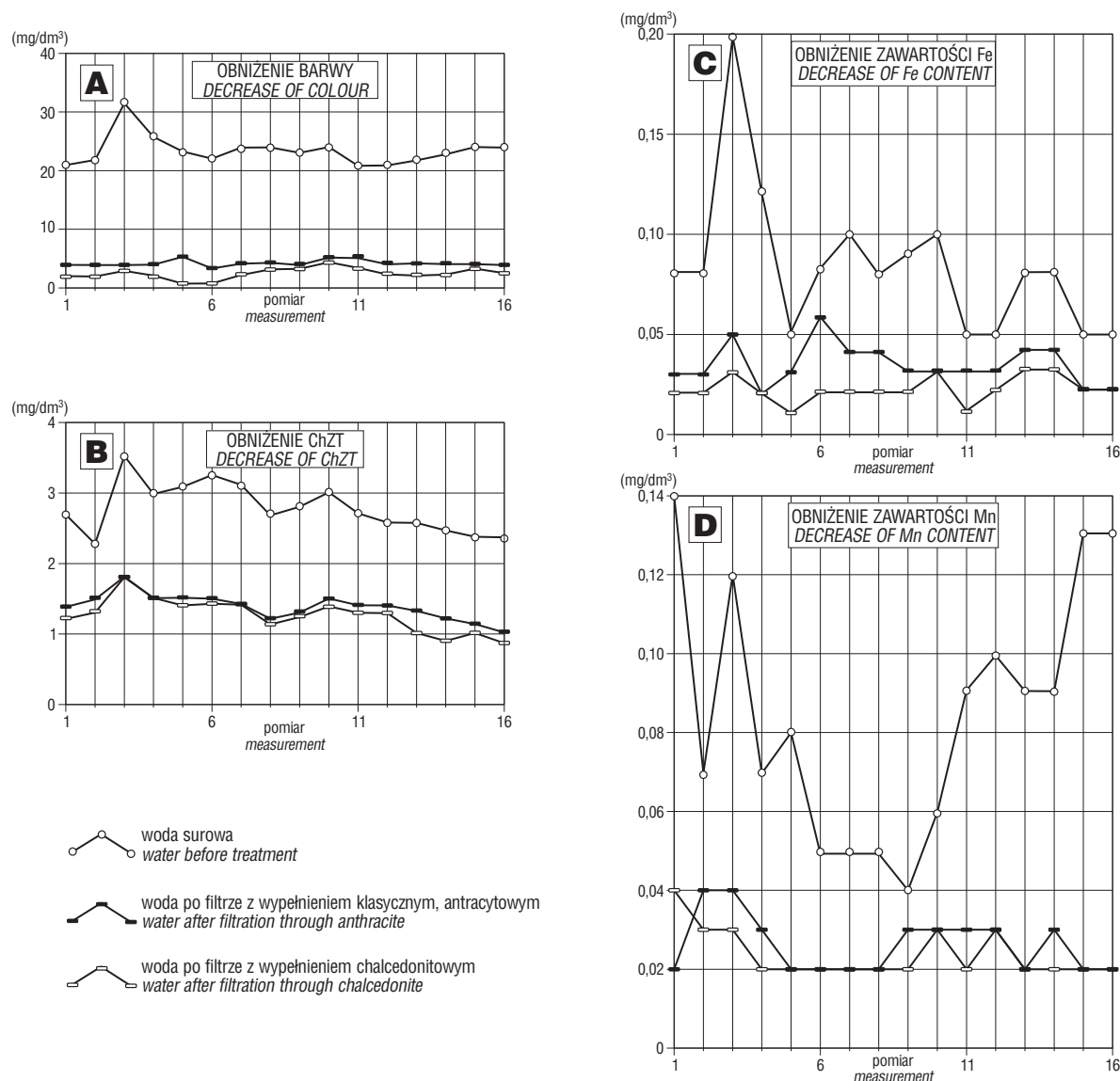
Uzyskane wyniki badań laboratoryjnych upoważniły do podjęcia prób zastosowania kruszywa chalcedonitowego w procesach filtracji wody.

Skuteczność działania filtracyjnego chalcedonitu została sprawdzona na stacji modelowej, specjalnie dla tego celu wykonanej w 1992 r., w Przedsiębiorstwie Wodociągów i Kanalizacji w Krakowie. Do badań zastosowano wodę z rzeki Rudawa. Woda, w ilości 200 dm<sup>3</sup>/h była poddana procesowi ozonowania w kolumnie kontaktowej, a następnie do tej wody wprowadzono koagulant. Do badań użyto roztworu 5% siarczanu żelazowego, siarczanu żelazowego oraz siarczanu glinu. Po wymieszaniu, woda kierowana była na filtr kontaktowy o wysokości złoża chalcedonitu ok. 1 m. W przypadku nagromadzenia się osadów pokoagulacyjnych filtr był płukany.

Uzyskano bardzo dobre efekty usuwania żelaza, barwy, mętności i utleniałości. Zawartość żelaza w wodzie wynosząca 7,2 do 18,5 mg/dm<sup>3</sup> Fe po przejściu przez filtr kontaktowy zmniejszyła się odpowiednio do 0,2–0,16 mg/dm<sup>3</sup>, a zatem woda praktycznie została odżelaziona. Mętność wody zmniejszyła się o 90%. Jedynie przy zastosowaniu glinu jako koagulanta wartość mętności przekraczała dopuszczalne wskaźniki.

**Tab. 1. Właściwości chalcedonitu eksploatowanego w kopalni „Inowlódz” ze złoża „Teofilów” wg Kasza i in. (1996)**  
**Tab. 1. Properties of chalcedonite exploited in the „Inowlódz” mine, „Teofilów” deposits after Kasza *et al.* (1996)**

Skład chemiczny [%]		Właściwości fizyczne		
Parametr	od–do	Parametr	Jednostka	od–do
SiO <sub>2</sub>	94,0–99,0	Gęstość właściwa	t/m <sup>3</sup>	2,62–2,67
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4–3,6	Gęstość nasypowa	t/m <sup>3</sup>	1,0–1,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1–0,8	Porowatość	%	15–30
CaO	0,1–1,2	Nasiąkliwość	%	4–10
MgO	0,0–0,3	Wytrzymałość na ściskanie	MPa	60–120
Na <sub>2</sub> O	0,04–0,2	Ścieralność w bębnie Devala	%	6–15
K <sub>2</sub> O	0,1–0,5	Liczba olejowa	g/100g mączki	26



Ryc. 1. Wyniki zastosowania chalcedonitu jako sorbentu (wg badań Aquacomp)  
 Fig. 1. Results of water treatment with the use of chalcedonite

Według opinii Kierownictwa Wydziału Centralnego Laboratorium PWiK, złożo chalcedonitowe nadaje się do usuwania żelaza z wód silnie zażelazionych, po uprzednim napowietrzeniu i utlenieniu związków żelaza dwuwartościowego do trójwartościowego. Stwierdzono także stosunkowo krótki czas, wynoszący 7 dni, wpracowania chalcedonitu dla usuwania związków żelaza oraz nieco dłuższy, bo wynoszący 15 dni dla usuwania manganu.

Kolejne badania obejmujące również dwa kilkumiesięczne cykle, wykonane zostały w skali półprzemysłowej przez spółkę Aquacomp (Żelatowska, 1993). Badania te potwierdziły wyniki uzyskane w laboratorium krakowskim. Ponadto stwierdzono, że dodatkową zaletą chalcedonitu jest wydłużony fitocykl i bardziej skuteczne usuwanie planktonu z wody oraz krótszy czas „wpracowania złoża” niż w przypadku tradycyjnych materiałów filtracyjnych. Długość fitocyklu dla filtra chalcedonitowego jest o 25% większa (Żelatowska, 1993).

Wyniki badań filtratu obejmujące pomiary obniżenia barwy, zawartości żelaza i manganu oraz ChZT przedstawiono na wykresach zamieszczonych na ryc. 1. W orzeczeniu końcowym z badań podano, że w porównaniu z innymi, filtr z chalcedonitu skuteczniej usuwa plankton. W wodzie po filtrze z wypełnieniem chalcedonitowym oznaczono 15 org/cm<sup>3</sup>, a w wodzie po filtrze piaskowym 45 org/cm<sup>3</sup>. W efekcie przeprowadzonych badań stwierdzono pozytywne i zadowalające rezultaty uzdatniania wody.

Na stosowanie chalcedonitu jako materiału filtracyjnego od 1995 r. istnieje patent nr 166564(9).

Prace i badania mające na celu wskazania najbardziej racjonalnego użytkownika chalcedonitu i umożliwiające kompleksowe wykorzystanie złoża poszerzono także o wstępne badania możliwości stosowania chalcedonitu w produkcji posypek papowych, wypełniaczy i wytwarzaniu produktów dla chemii gospodarczej. Potwierdzono jego

przydatność do tych zastosowań, sygnalizowaną przez Ratajczaka i Wyszomirskiego (1991).

Przeprowadzone badania pozwalają stwierdzić, że chalcedonit jest typową kopaliną wielosurowcową o bardzo szerokim wachlarzu możliwych zastosowań, wśród których na szczególne podkreślenie zasługuje możliwość jego wykorzystania jako sorbentu, który może znaleźć szerokie zastosowanie w pracach związanych z ochroną środowiska. Specyficzne cechy petrograficzne chalcedonitu stanowiące o jego właściwościach filtracyjnych, wyróżniają go jako kopalinę unikatową.

Wykazane wielosurowcowe właściwości chalcedonitu, a przede wszystkim możliwość jego wykorzystania jako sorbentu w ochronie środowiska spowodowało, że w trakcie udzielania koncesji na eksploatację złoża Teofilów Ministerstwo Ochrony Środowiska Zasobów Naturalnych i Leśnictwa zażądało udokumentowania złoża z uwzględnieniem wielosurowcowego wykorzystania kopaliny (Nieć, 1999). Dokumentacja geologiczna wykonana w 1997 r. przez IMMB została pozytywnie zaopiniowana przez Komisję Zasobów Kopaliny i uznano ją za wyróżniającą się wszechstronnością badań wielosurowcowych właściwości chalcedonitu.

W nieeksploatowanych, udokumentowanych złożach (Dęborzyczka, Gapinin, Lubocz) zakres wykonanych dotychczas prac rozpoznawczych uniemożliwia pełną ocenę możliwych kierunków wykorzystania występującego w nich chalcedonitu. Ze względu jednak na ograniczony obszar występowania, jego zasoby w udokumentowanych złożach powinny być chronione jako stwierdzona (w złożu Teofilów) i potencjalna (w pozostałych złożach) baza surowcowa materiałów filtracyjnych. Inne kierunki wykorzystywania nie powinny być preferowane, w szczególności zaś stosowanie chalcedonitu do produkcji kruszywa.

Przedstawione badania technologiczno-surowcowe, których wyniki wskazują na możliwość wielosurowcowego stosowania chalcedonitu w kilku podstawowych z punktu widzenia ekologicznego i ekonomicznego technologiach uzasadniają celowość zaliczenia chalcedonitu do kopaliny podstawowych i objęcia jego złóż szczególną ochroną.

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują na celowość zastosowania chalcedonitu w procesach uzdatniania wody pitnej szczególnie pobieranej ze zbiorników eutroficznych. Przykładem takiego basenu jest Zbiornik Dobczycki (Mazurkiewicz 1996; Rybicki, 1997, 1996; Starmach, 1997), który jest jednym ze źródeł zaopatrzenia w wodę miasta Krakowa. Jakość wody w zbiorniku jest poważnie zagrożona przez obciążenie zlewni zasilającej go rzeki Raby ściekami bytowymi (Brys & Ławrynkiewicz, 1998). W zbiorniku stwierdzono obfite występowanie glonów, szczególnie zielenic i sinic. Konieczne jest oczyszczanie wody przed jej odprowadzeniem do użytkowania. Wśród proponowanych sorbentów mineralnych tradycyjnie wymieniane są kopaliny ilaste i zeolitowe (Kłapyta, 1997). Chalcedonit, który też posiada właściwości sorpcyjne poszerza ich listę. Łatwa jego dostępność w eksploato-

wanym złożu Teofilów umożliwia szersze upowszechnienie stosowania tego sorbentu.

## Literatura

- Bilans** zasobów kopaliny i wód podziemnych w Polsce. Państw. Inst. Geol., Warszawa 1999.
- BRYŚ M. & ŁAWRYNKIEWICZ Z. 1998 — Zagospodarowanie strefy przybrzeżnej zbiornika dobczyckiego. *Aura*, 1: 24–26.
- CHMIELECKI W. 1986 — Wykorzystanie odpadów chalcedonitowych do produkcji płytek okładzinowych. *Mat. Bud.*, 15: 5–7.
- KASZA B., NAZIEMIEC Z. & PABIS J. 1996 — Wykorzystanie odpadów chalcedonitowych z kopalni „Inowódz”. *Mat. Konf. nt. Gospodarka mineralnymi surowcami odpadowymi z górnictwa i energetyki*. Przegorzały: 1–6.
- KOSK I. & PABIS J. 1997 — Badania podstawowe chalcedonitu z Teofilowa i ich znaczenie w ocenie surowca dla nowych kierunków przemysłowego wykorzystania. *Mat. Konf. nt. Gospodarka mineralnymi surowcami odpadowymi z górnictwa i energetyki*. Przegorzały (komunikat).
- MAZURKIEWICZ G. 1996 — Zbiornik Dobczycki źródłem wody pitnej dla Krakowa. *Aura*, 8: 12–14.
- MORAWIECKI A. 1956 — O chalcedonicie spongiolitowym znad Pilicy. *Arch. Miner.*, 19: 89–136.
- MURATA K. J. & NORMAN M. C. 1976 — An Index of Crystallinity for Quartz. *Amer. J. Sci.*, 276: 63–70.
- NICPOŃ W. 1977 — Dokumentacja geologiczna w kat. B + C1 złoża chalcedonitu „Teofilów” — Zakład Badań Geologicznych w Kielcach.
- NIEĆ M. 1991 — Dokumentowanie złóż w warunkach gospodarki rynkowej. *Prz. Geol.*, 39: 459–460; 357–359.
- NIEĆ M. 1999 — Działalność Komisji Zasobów Kopaliny w latach 1997 i 1998. *Prz. Geol.*, 47: 511–517.
- Opis** patentowy R. P. Nr 166564 — Materiał filtracyjny. Warszawa 1995 r.
- PABIS J., TCHÓRZEWSKA D., KOSK I. & NAZIEMIEC Z. 1997 — Rozpoznanie możliwości wykorzystania chalcedonitu jako dodatku surowca krzemonośnego do produkcji cementu w cementowni Małogoszcz. IMMB, Kraków.
- POLESZAK J. & TCHÓRZEWSKA D. 1989 — Surowce krzemonośne do korekty zestawów surowcowych. *Cement-Wapno-Gips*, 8–9: 165–170.
- RATAJCZAK T. & WYSZOMIRSKI P. 1991 — Charakterystyka mineralogiczno-surowcowa chalcedonitów spongiolitowych z Teofilowa nad Pilicą. *Gosp. Sur. Min.*, 7: 65–84.
- RÓŻYCKI S. Z. 1947 — Jurajskie skały krzemionkowe nad Pilicą i ich znaczenie praktyczne. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 29: 5–16.
- RYBICKI S. A. 1996 — Zbiornik na rzece Rabe w Dobczycach jako źródło wody dla wodociągu krakowskiego. *Czas. Techn.*, 7–8: 10–12.
- RYBICKI S. A. 1997 — Zaopatrzenie w wodę Krakowa — problemy jakości. [W:] *Problemy ekologiczne Krakowa 19; Woda dla Krakowa*. PKE — PTPNoZ, Kraków: 13–22.
- STARMACH J. 1997 — 10 lat biomonitoringu Zbiornika Dobczyckiego. [W:] *Problemy ekologiczne Krakowa 19, Woda dla Krakowa*. PKE — PTPNoZ, Kraków: 42–48.
- TCHÓRZEWSKA D. & PABIS J. 1997 — Dodatek nr 2 do dokumentacji geologicznej złoża chalcedonitu „Teofilów” w kat. B + C<sub>1</sub>, IMMB Kraków.
- TCHÓRZEWSKA D., KOSK I. & PABIS J. 1990 — Wstępne opracowanie nowego kierunku wykorzystania surowca wysokokrzemianowego ze złoża „Teofilów”. IMMB, Kraków.
- TCHÓRZEWSKA D., KOSK I. & PABIS J. 1991 — Analiza własności surowcowych chalcedonitu w oparciu o jego skład petrograficzny i chemiczny celem wykorzystania w różnych technologiach produkcji. IMMB, Kraków.
- TCHÓRZEWSKA D., KOSK I. & PABIS J. 1995 — Racjonalizacja wykorzystania unikalnych złóż surowcowych. Propozycje nowych zastosowań chalcedonitu. *Cement, Wapno, Gips*, 2: 55–57.
- ŻELATOWSKA L. 1993 — Badanie złoża chalcedonitowego jako wypełnienia filtrów pospiesznych. *Aquacomp*. Warszawa.