

Jan CEBUŁA, Krzysztof LOSKA, Jacek PELCZAR, Michał BODZEK
Politechnika Śląska, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków
44-100 Gliwice, ul. Konarskiego 18

FORMY WYSTĘPOWANIA CYNKU I OŁOWIU W OSADACH ZATRZYMANÝCH NA FILTRACH PIASKOWYCH W STACJACH UZDATNIANIA WODY DOŁOWEJ

Streszczenie. Przedstawiono wyniki badań nad zawartością oraz formami występowania cynku i ołowiu w osadach zatrzymanych na filtrach piaskowych w wybranych stacjach uzdatniania wody dołowej na terenie Górnego Śląska. Najwyższe zawartości obydwu metali zaobserwowano w osadach pochodzących ze stacji uzdatniania wód pozyskiwanych z czynnych kopalń rud cynku i ołowiu. Stwierdzono, że zarówno cynk, jak i ołów występują w osadach głównie w formie połączeń węglanowych i siarczkowych. Niewłaściwe prowadzenie procesu uzdatniania może być przyczyną podwyższenia zawartości tych metali w wodzie.

FORMS OF Zn AND Pb OCCURRENCE IN SEDIMENTS SETTLED ON SAND FILTERS IN MINING WATER TREATMENT STATIONS

Summary. The Zn and Pb content as well as theirs forms of occurrence in the sand-filter sediments from the Upper Silesia groundwaters treatment stations are presented. The highest content of both metals could be observed in the case of the water sediments from working Zn and Pb ores mines. The speciation analysis shows that the both examined metals are mostly in carbonate and sulphide forms. It was also found that the improper water treatment affects water quality and results in the Zn and Pb ions content increase.

Wprowadzenie

Wody dołowe kopalniane charakteryzują się ustabilizowanym składem chemicznym i stałą temperaturą, są głównym składnikiem bilansu wód podziemnych. Stanowią potencjalne źródło zaopatrzenia w wody pitne.

W wodach podziemnych pierwiastki mogą występować i wędrować w różnej postaci: cząstek niezdysoncjowanych, w formie jonów pojedynczych lub złożonych, par jonów. Bardzo często metale ciężkie wędrują w wodach dołowych z jonami kompleksowymi, cząsteczkami koloidalnymi, a nawet z zawiesinami, które adsorbują poszczególne jony. Formy występowania i wędrowki określonego pierwiastka charakteryzują się różną trwałością w konkretnych warunkach środowiska oraz różnym zachowaniem się w czasie migracji wodnej.

Obecność cynku i ołowiu w wodach podziemnych jest rezultatem wielu równocześnie działających czynników. Istotnie wpływającymi na koncentrację i formy migracji cynku i ołowiu w tych wodach są tzw. czynniki zewnętrzne [1-6]. Dodatkowymi czynnikami

decydującymi o formie migracji w wodach kopalnianych zarówno cynku, jak i ołowiu są: substancje rozpuszczone, wysokie zawartości siarczanów i chlorków, obecność w składzie gazowym wód kopalnianych wolnego dwutlenku węgla [7-8]. Cynk i ołów mogą gromadzić się intensywnie na skutek procesów sorpcji na minerałach ilastych i minerałach grupy wodorotlenków żelaza i manganu. Przy sprzyjających warunkach może dojść do uwalniania tych pierwiastków z kompleksu sorpcyjnego, co powoduje nagły wzrost ich zawartości w wodach dołowych [9].

Wydobycie wody dołowej na powierzchnię powoduje wiele zachodzących w niej przemian. Zmienia się ich skład chemiczny. Spada zawartość dwutlenku węgla, rośnie zawartość tlenu. Osady wydobyte wraz z wodą na powierzchnię w trakcie procesu uzdatniania zatrzymywane są w osadnikach wstępnych oraz na filtrach piaskowych. Metale występujące w tych osadach w postaci nierozpuszczalnych połączeń chemicznych, pod wpływem czynników utleniających (chlor, dwutlenek chloru, chlorany(I), tritlen) mogą ulegać przemianom w formy rozpuszczalne w wodzie. Tym samym następuje niepożądane zwiększenie dotychczasowej zawartości metali w wodzie.

Zanieczyszczenie wody metalami toksycznymi dotyczy nie tylko wód podziemnych pochodzących z odwodnienia kopalń rud cynku i ołowiu, ale pojawia się wszędzie tam, gdzie w osadach występują siarczki tych metali [10]. Zastosowanie środków dezynfekujących wodę może być przyczyną zwiększenia ilości metali w wodzie uzdatnionej. Chociaż z drugiej strony, może powodować wzrost zawartości metali w postaci połączeń tlenkowych i wodorotlenkowych, nierozpuszczalnych w wodzie i silnie adsorbowanych na powierzchni minerałów ilastych. Zbadanie zmian form występowania metali w osadzie jest kluczem do właściwego prowadzenia procesu uzdatniania wody dołowej.

Obiekt badań, materiały i metodyka

Miejscem poboru prób osadów były stacje uzdatniania wody w Chrzanowie, Olkusz, Gliwicach, Zabrze i Sośnicowicach. Próby osadów z Chrzanowa i Olkusza pochodziły z uzdatniania wód pochodzących z odwodnienia czynnych kopalń rud cynku i ołowiu. Próby osadów z Zabrze, Gliwic i Sośnicowic pochodziły z uzdatniania wód głębinowych.

W celu oznaczenia całkowitej ilości cynku i ołowiu odważkę osadu rzędu 1g poddawano mineralizacji, natomiast aby określić rodzaj związków, w skład których one wchodzi, przeprowadzono analizę specjacyjną. Stosowano metodykę zaproponowaną przez Rudd'a [11]. Na próbkę osadu o masie 1g działano kolejno ekstrahentami o wzrastającej sile ługowania (1M KNO_3 ; 0,5M KF; 0,1M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$; 0,1M EDTA; 6M HNO_3). Po dodaniu do osadu pierwszego roztworu naczynie wirówkowe wytrząsano przez 60 minut, po czym pozostawiano na 24 godziny. Po tym czasie i ponownym wytrząsaniu przez 10 minut oraz 15-minutowym wirowaniu ciecz nadosadową oddzielano od osadu. Następnie osad przepłukiwano wodą redestylowaną, wytrząsając przez 15 minut. Po odwirowaniu ciecz nadosadową oddzielano od osadu. Ciecze nadosadowe przenoszono do kolb miarowych o pojemności 50 cm^3 i uzupełniano wodą redestylowaną. Czynności te powtórzono kolejno dla pozostałych reagentów. Przeprowadzenie analizy specjacyjnej pozwoliło na wyodrębnienie następujących form występowania metali:

- metale wymienne,
- metale zaadsorbowane,
- metale połączone z substancją organiczną,
- metale związane z węglanami,
- metale w formie siarczkowej,
- metale w formie pozostałości.

Zawartość cynku i ołowiu oznaczano metodą AAS przy użyciu spektrometru Varian-Spectraa.

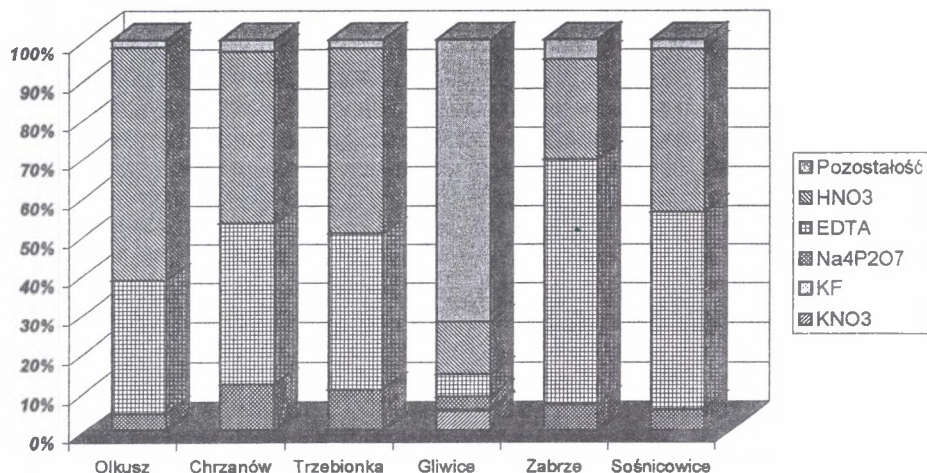
Omówienie wyników

Zawartość cynku w osadach zatrzymanych na filtrach piaskowych jest różna od 0,151 mg/g w próbie z Gliwicz do 72,15 mg/g w próbie z Chrzanowa. Cynk koncentruje się w głównie w formie połączeń węglanowych i siarczkowych. Przy małej zawartości cynku w próbie z Gliwicz znaczna część jest w formie wymiennej oraz w formie pozostałości. Wyniki analiz form występowania cynku przedstawiono w tab. 1 i na rys.1.

Tabela 1

Formy występowania cynku w osadach pobranych z różnych stacji uzdatniania wody [$\mu\text{g/g}$]

Miejsce pobrania próby	KNO_3	KF	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	EDTA	HNO_3	Pozostałość	Suma ze specjacji
Olkusz	1.7	2.8	247.3	1876.6	3323.6	105.6	5557.0
Chrzanów	6.6	6.6	3833.5	13599.8	14504.7	957.5	32905.4
Trzebieńka	93.8	108.2	7316.4	28767.7	34352.4	1515,2	72153.8
Gliwice	5.5	0.5	3.1	6.1	14.1	76.5	150.8
Zabrze	3.7	6.7	493,8	4638.8	1902.6	357.6	7403.2
Sośnicowice	0.4	1.1	105.5	948.4	785.3	43.9	1883.6



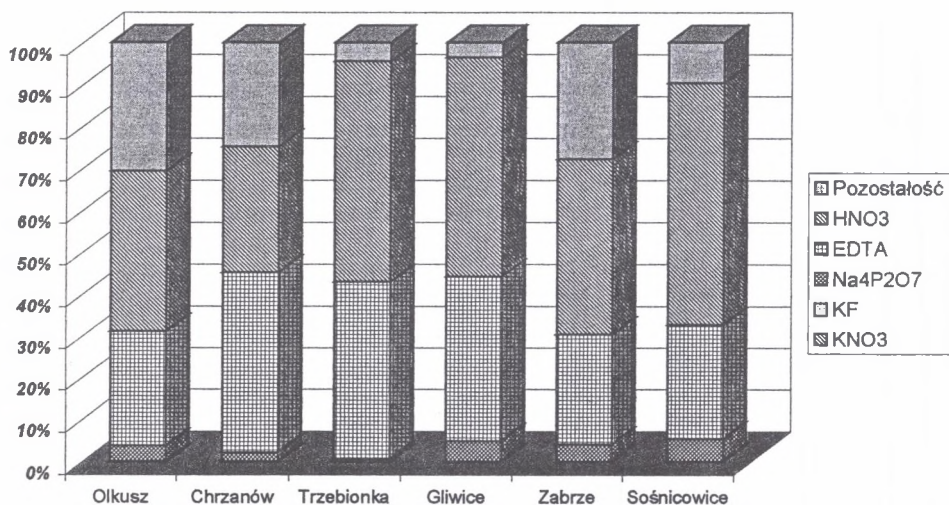
Rys. 1. Formy występowania cynku w osadach pobranych z różnych stacji uzdatniania wody [%]
 Fig.1. The Zn forms of occurrence in sediments from various water treatment stations [%]

Jeszcze większe rozpiętości wyników obserwuje się w oznaczeniach ołowiu, od 4,68 mg/g w próbie z Sośnicowic do 235,5 mg/g w próbie z Trzebieńki. Ołów koncentruje się we frakcjach węglanowej i siarczkowej. Dużo ołowiu występuje we frakcji pozostałości. Przy stężeniu 5,169 mg/g w próbie z Gliwicz praktycznie cała zawartość ołowiu znajduje się we frakcji siarczkowej i węglanowej. Wyniki analiz form występowania ołowiu przedstawiono w tab. 2 i na rys.2.

Tabela 2

Formy występowania ołowiu w osadach pobranych z różnych stacji uzdatniania wody [$\mu\text{g/g}$]

Miejsce pobrania próby	KNO_3	KF	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	EDTA	HNO_3	Pozostałość	Suma ze specjacji
Olkusz	1.22	2.75	260.6	1890.5	2632.6	2104.4	6892.1
Chrzanów	4.05	11.22	436.2	8559.8	5953.6	4927.2	19892.1
Trzebieńka	129.91	173.62	1543.5	99435	123849	10398	235529
Gliwice	0.0	4.31	254.5	2031.6	2695.3	183.4	5169.2
Zabrze	0.0	0,0	243.4	1513.4	2398.5	1595.6	5750.9
Sośnicowice	0.0	2.49	265.9	1289.0	2659.3	462.4	4679.1



Rys. 2. Formy występowania ołowiu w osadach pobranych z różnych stacji uzdatniania wody [%]
 Fig.2. The Pb forms of occurrence in sediments from various water treatment stations [%]

Wnioski

Przeprowadzenie badań oraz przeanalizowanie uzyskanych wyników pozwoliło na wysunięcie następujących wniosków i uogólnień:

1. Zawartość cynku i ołowiu w osadzie zatrzymanym na filtrach piaskowych w czynnych kopalniach cynku i ołowiu jest znacznie większa niż w osadach pochodzących z innych stacji uzdatniania wody podziemnej.

2. Cynk występuje w osadach głównie w formach siarczkowej, węglanowej i organicznej. Ołów występuje w większej ilości w formie wymiennej i zaadsorbowanej oraz w formie pozostałości.

3. W wodach o dużej zawartości siarczków metali nieodpowiednie stosowanie silnych utleniaczy może być przyczyną zawyżonej zawartości tych metali w wodzie.

4. Stosowanie silnych utleniaczy do dezynfekcji wody zawierającej siarczki cynku i ołowiu powoduje okładowanie cynku i ołowiu na ziarnach piasku w formie bezpostaciowych tlenków tych metali.

LITERATURA

1. Chen Shen-Yi, Lin Jih-Gaw: Bioleaching of heavy metals from sediment: significance of pH. *Chemosphere*, 44, 2001.
2. Wang F., Chen J.: Relation of sediment characteristics to trace metal concentration: A statistical study. *Water Research*, Vol. 34, No.2, 2000.
3. White W.M.: Reactions at the earth's surface: Weathering, soils, and stream chemistry. *Geochemistry*- January 25, 1998.
4. Yu Kuang-Chung, Tsai Li-Jyur.: Correlation analyses on binding behavior of heavy metals with sediment matrices. *Water Research*, Vol. 35, No.10, 2001.
5. Van Den Berg G., Meijers G.G.A., Van Der Heijdt L.M., Zwolsman J.G.: Dredging-related mobilisation of trace metals: a case study in the Netherlands. *Water Research*, Vol. 35, No.8, 2001.
6. Christensen B.J., Botma J.J., Christensen T.H.: Complexation of Cu and Pb by doc in polluted groundwater: a comparison of experimental data and predictions by computer speciation models (WHAM and MINTEQA2). *Water Research*, Vol. 33, No.15, 1999.
7. Copur M.: Solubility of ZnS concentrate containing pyrite and chalkopyrite in HNO₃ solutions. Turkey, Ataturk University, 2001.
8. Siepak J.: Problemy analityczne badań osadów dennych. Poznań, Zakład Analizy Wody i Gruntów 2001.
9. Terelak H., Matowicka-Terelak T., Stuczyński T., Pietruch W.: Pierwiastki Śladowe (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) w glebach użytków rolnych Polski. Warszawa, Biblioteka Monitoringu Środowiska, 2000.
10. Alloway B.J., Ayres D.C.: *Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska*. Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN, 1999.
11. Rudd T.: Lake T., Mehrotra I., Sterritt R. M., Kirk P.W.P., Campbell J.A.: Characterisation of metal forms in sewage sludge by chemical extraction and progressive acidification. *Sci. Tot. Environ.*, 74, 1988.

Recenzent: Prof. dr hab. Lidia Chodyniecka

Abstract

Mine waters are characterized by stable chemical composition, constant temperature and are potential source of drinking water.

The occurrence of heavy metals, including zinc and lead, in underground waters results from numerous simultaneous factors and the ones which significantly affect the concentration and migration forms of zinc and lead are high concentrations of sulphates and chlorides, and the presence of free carbon dioxide in the gaseous composition of mine waters.

Zinc and lead can accumulate intensively on clay minerals and the minerals of iron and manganese hydroxides group as a result of sorption processes. Under favourable conditions, e.g. during the use of chemicals for disinfecting water in a technological process, a release of these elements from a sorption complex might take place which results in a rapid increase in their concentrations in the treated water. The examination of the changes in the forms of metal occurrence in deposits is the key to the correct treatment of mine water.

This work shows the results of the research on the concentration and forms of zinc and lead occurrence in the deposits retained on sand filters at selected stations for mine water treatment in Upper Silesia. The deposit samples from Chrzanów and Olkusz were collected during treatment of waters coming from the drainage of active zinc and lead ore mines, whereas the samples from Zabrze, Gliwice and Sośnicowice were collected during treatment of deep waters.

The total concentration of metals was determined through digestion of samples in a microwave using HNO_3 and HF, and speciation analysis was performed following the methods by Rudd. Zinc and lead concentrations were assayed by AAS using a Varian-Spectra spectrometer.

It has been found that zinc and lead concentrations in the deposits retained on sand filters in active zinc and lead ore mines were much higher than in the deposits from other stations for treating underground water. It has been observed that both zinc and lead took the form of carbonates and sulphides in the deposits.

Improper treatment procedures may result in elevated concentrations of the metals in water.