GEOLOGIA • 2009 • Tom 35 • Zeszyt 2/1 • 263–269

IMMOBILIZACJA Pb(II) PRZEZ KRYSTALIZACJĘ PIROMORFITU NA GALENIE W OBECNOŚCI NAWOZÓW FOSFORANOWYCH

Immobilization of Pb(II) by crystallization of pyromorphite on galena in the presence of phosphate fertilizers

Maciej MANECKI[1], Tomasz BAJDA[1], Małgorzata WEGNER[2] & Olaf BORKIEWICZ[3]

[1]Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Katedra Mineralogii, Petrografii i Geochemii; al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; e-mail: gpmmanec@cyfronet.krakow.pl, bajda@geol.agh.edu.pl

[2]COBICO Sp. z o.o.; ul.Grzegórzecka 77, 31-559 Kraków; e-mail: mwegner@interia.eu

[3]Department of Geology; Miami University, Oxford, Ohio, USA; e-mail: borkieoj@muohio.edu

Abstract: In the presence of PO_4^{3-} and Cl^- ions, dissolution of galena PbS is accompanied with crystallization of pyromorphite $Pb_5(PO_4)_3Cl$. This results in reduction of Pb(II) concentration which is more effective at pH 4 and 5 than at pH 2 and 3. When commercial fertilizers (Azofoska and Superfosfat) are used, the mechanism of Pb immobilization is identical. Azofoska is more effective and lowers the concentration of Pb below 0.05 mg/dm^3.

Key words: reclamation, neutralization of contamination with Pb, soil pollution

Słowa kluczowe: rekultywacja, neutralizacja skażeń Pb, zanieczyszczenie gleb

WPROWADZENIE

Ołów nie jest pierwiastkiem mobilnym w środowisku, ze względu na to że występuje zazwyczaj w fazie stałej. Jednakże w formie jonowej Pb^{2+} jest silnie toksyczny, a źródłem jonów ołowiu w środowisku może być rozpuszczająca się galena PbS. Tanią i efektywną metodą neutralizacji skażeń ołowiem jest metoda immobilizacji *in situ* przez wprowadzanie do systemu jonów fosforanowych, które w obecności powszechnie występujących jonów chlorkowych prowadzą do krystalizacji trudno rozpuszczalnego piromorfitu $Pb_5(PO_4)_3Cl$ (Nriagu 1984,

Ruby *et al.* 1994, Manecki *et al.* 2000). Jest to reakcja bardzo szybka, a stężenia Pb w roztworach są redukowane do wartości określonych obowiązującymi normami.

Pomimo sporej ilości publikacji dotyczących wydajności i efektywności metody immobilizacji *in situ* (Ma *et al.* 1993, Ryan *et al.* 1996, Hettiarachchi *et al.* 2001, Cao *et al.* 2004), wciąż pozostają niewyjaśnione niektóre mechanizmy reakcji. Większość cytowanych prac skupia się na analizie roztworu, podczas gdy zarówno źródłem ołowiu jak i produktem reakcji w warunkach naturalnych są rozpuszczające się, bądź krystalizujące ciała stałe. Spośród pierwotnych minerałów ołowiu występujących w zanieczyszczonych glebach, najczęściej spotykana jest galena PbS. Dlatego celem tej pracy jest zidentyfikowanie i ilościowe opisanie procesów zachodzących na granicy roztwór-galena podczas immobilizacji skażeń fosforanami. Użycie klasycznych i nowoczesnych metod mineralogicznych do identyfikacji faz krystalicznych w połączeniu z analizami chemicznymi reagujących roztworów pozwoliło na uchwycenie dynamiki procesów, zarówno w skali makroskopowej, jak i mikroskopowej. Lepsze zrozumienie mechanizmów reakcji pozwoli w optymalny sposób stosować wspomnianą metodę rekultywacji i umożliwi dokładniejsze przewidywanie jej skutków i efektywności.

METODYKA BADAŃ

Materiały i odczynniki

Do eksperymentów użyto dwóch nawozów rolniczych:

1) **Azofoska** – sztuczny nawóz wieloskładnikowy. Według producenta, głównymi składnikami pierwiastkowymi nawozu są N, P, K i Mg (azot stanowi 13.6%, fosfor rozpuszczalny w cytrynianie amonu i wodzie stanowi w sumie 12.2% jako P_2O_5, potas rozpuszczalny w wodzie stanowi 19.1% jako K_2O oraz 4.5% MgO). Ponadto zawiera B, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn i Cl w śladowych ilościach poniżej 1%. Do eksperymentów użyto Azofoskę w postaci granulowanej o średnicy ziaren 1÷3 mm.
2) **Superfosfat potrójny granulowany** – jego głównym składnikiem jest uwodniony dwuwodorofosforan wapnia $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$. Według producenta nawóz ten zawiera głównie fosfor rozpuszczalny w obojętnym roztworze cytrynianu amonu (38% jako P_2O_5) oraz wapń (25% jako CaO całkowitego). W eksperymentach zastosowano nawóz w formie granulek o średnicy 2.0÷5.0 mm.

Do eksperymentów użyto naturalną galenę PbS pochodzącą z Zakładów Górniczych „Trzebionka S.A." w Trzebini, udostępnioną do badań ze zbiorów mineralogicznych Akademii Górniczo-Hutniczej. Rentgenograficzna analiza fazowa minerału wykazała niewielkie zanieczyszczenie sfalerytem ZnS (do 2% wag.). Przed użyciem do eksperymentów galenę rozkruszono przy użyciu moździerza Abicha tytanowego, przesiano ją przez sita do frakcji 250÷75 µm, a następnie przemyto 10% roztworem HCl oraz wodą redestylowaną i wysuszono w temperaturze pokojowej. Do sporządzenia roztworów eksperymentalnych zastosowano ponadto ołowiu(II) azotan(V) $Pb(NO_3)_2$ i potasu chlorek KCl o stopniu czystości cz.d.a. (POCh).

Metodyka eksperymentów

Przeprowadzone eksperymenty miały na celu porównanie efektywności, kinetyki i mechanizmów neutralizacji potencjalnego skażenia środowiska ołowiem przy użyciu fosforanów za-

kładając, że skażenie powstaje w wyniku rozpuszczania galeny PbS. Eksperymenty polegały na reakcji próbek naturalnej galeny z roztworami zawierającymi jony fosforanowe, pochodzące z odczynnika chemicznego lub z rozpuszczających się nawozów w obecności jonów Cl^-. Wszystkie reakcje przeprowadzono z użyciem wody redestylowanej, w polipropylenowych pojemnikach, przy dostępie powietrza, w temperaturze 22±2°C, w ciemności w celu wyeliminowania wpływu światła na przebieg reakcji. Wyniki są prezentowane w postaci średniej arytmetycznej z dwukrotnych lub trzykrotnych powtórzeń eksperymentów, a odchylenie standardowe jest traktowane jako przybliżenie błędu eksperymentalnego.

Eksperyment 1. Eksperyment przeprowadzono w celu ilościowego opisania mechanizmu i kinetyki reakcji galeny z wodnym roztworem fosforanów w obecności Cl^-. Jako kontrolną przeprowadzono równocześnie reakcję rozpuszczania galeny w roztworze nie zawierającym fosforanów. Eksperyment przeprowadzono w zakresie pH = 2÷5, co symulować miało zmienne warunki pH panujące w skażonym środowisku naturalnym. Naważkę 0.5 g galeny zalano 500 ml roztworu zawierającego 40 mmol/dm^3 PO_4^{-3} (KH_2PO_4) i 10 mmol/dm^3 KCl, natomiast reakcję porównawczą przeprowadzono w roztworze zawierającym wyłącznie KCl. Jako ślepe próby posłużyły roztwory odczynników bez galeny. Do ustalenia pH roztworów użyto 1 M i 0.3 M HCl oraz 0.5 M KOH. Eksperyment prowadzony był przez okres 8 tygodni. Zestaw eksperymentalny wstrząsano okresowo (co kilka dni). Próbki roztworów do analiz pobierano po 2 h, 6 h, 12 h, 24 h, 2, 4, 7, 14, 28 i 56 dniach od rozpoczęcia reakcji. Przy użyciu strzykawki pobierano 12 ml roztworu, filtrowano przez membranę PC (policarbon) o rozmiarach porów 0.22 μm, uprzednio przepłukaną kilkoma mililitrami wody redestylowanej. Pierwsze 2 ml filtratu odrzucano. Po zakończeniu eksperymentu osad przeniesiono na filtr jakościowy, przemyto wodą redestylowaną i wysuszono w temperaturze pokojowej. Analizę osadu przeprowadzono metodą rentgenograficznej dyfraktometrii proszkowej (XRD) oraz skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) z mikroanalizą EDS.

Eksperyment 2. Eksperyment ten przeprowadzono, aby określić wpływ nawozów fosforanowych na rozpuszczalność galeny oraz zbadać ich efektywność w unieszkodliwianiu mobilnego ołowiu w obecności stałego źródła skażenia. Podczas 9 miesięcy reakcji galeny z nawozami monitorowano stężenie jonów ołowiu Pb^{2+} i jonów fosforanowych PO_4^{3-} oraz odczyn pH roztworów. Naważkę 2 g nawozu zmieszano z 0.5 g wcześniej przygotowanej galeny i zalano 100 cm^3 0.01 M roztworu KCl. Dwie próby kontrolne sporządzono zalewając galenę roztworem KCl a następnie ustalając pH: jedną na poziomie 3 a drugą na poziomie 6, przy pomocy 0.01 M KOH oraz 0.3 M HCl. Zestaw eksperymentalny wytrząsano okresowo i monitorowano pH roztworów. Po zakończeniu eksperymentu roztwór oddzielono od zawiesiny przez filtrowanie i oznaczono pH, stężenie Pb i PO_4. Osad po reakcji przemyto wodą redestylowaną na filtrze jakościowym i po wysuszeniu w temperaturze pokojowej poddano rentgenograficznej analizie fazowej oraz analizie z użyciem SEM/EDS.

Metody analityczne

Badania składu fazowego nawozów i osadów przeprowadzono rentgenograficznie metodą dyfraktometrii proszkowej przy użyciu dyfraktometru Philips APD PW3020, wyposażonego w grafitowy monochromator refleksyjny. Analizy wykonano z zastosowaniem promieniowania $Cu_{K\alpha 1}$, metodą krokową z rozdzielczością 0.05°2Θ i czasem pomiaru 1 s. Morfologię i skład chemiczny kryształów oznaczano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektrono-

wego JEOL 5200 oraz za pomocą mikroskopu elektronowego FEI QUANTA 200 FEG z mikroanalizatorem chemicznym EDS (próbki napylano złotem). Stężenia ołowiu Pb(II) w filtrowanych roztworach oznaczono metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej (ASA, spektrometr Philips PU 9100X), a koncentracje ortofosforanów oznaczono kolorymetrycznie, metodą błękitu molibdenowego z kwasem askorbinowym (spektrometr Specol Carl Zeiss, przy długości fali $\lambda = 850$ nm).

WYNIKI

Eksperyment 1

Porównanie przebiegu zmian stężeń Pb^{2+} w czasie, dla galeny rozpuszczającej się w roztworze KCl pozbawionym fosforanów (próbki kontrolne), ze stężeniami zmierzonymi w obecności jonów fosforanowych wskazuje jednoznacznie na wpływ obecności jonów fosforanowych na obniżenie poziomu zawartości ołowiu w roztworze (Fig. 1).

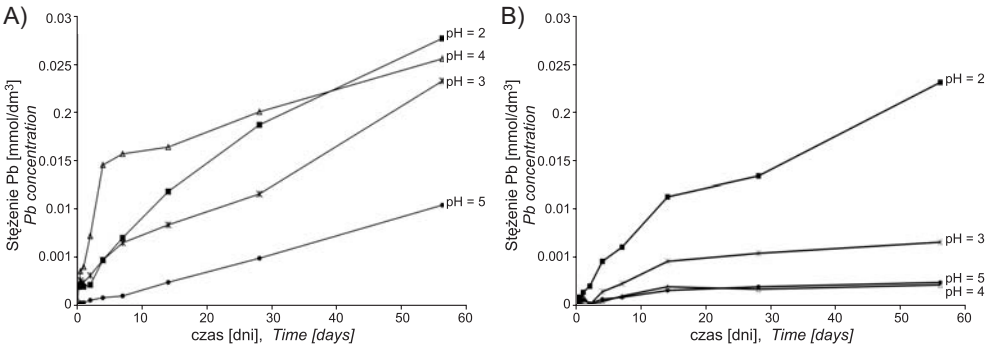

Fig. 1. Porównanie ewolucji stężenia Pb w funkcji czasu dla galeny rozpuszczającej się w roztworze pozbawionym fosforanów (A) i w obecności jonów fosforanowych (B) w zależności od pH

Fig. 1. Comparison of the Pb concentration evolution with time during dissolution of galena in the absence (A) and in the presence (B) of phosphate ions, at various pH

Stężenie Pb we wszystkich próbkach wzrasta przez cały czas trwania eksperymentu, co świadczy o powolnym rozpuszczaniu się galeny. Dla wszystkich użytych wartości pH stężenie to jest niższe w obecności fosforanów niż w próbkach kontrolnych. Najwyższa efektywność redukcji stężenia ołowiu (do wartości poniżej 0.5 mg/dm^3) jest obserwowana w roztworach o wyższym pH (4 i 5). Analiza obrazów uzyskanych przy użyciu mikroskopu skaningowego ujawnia na powierzchni galeny wżery o kwadratowych i prostokątnych zarysach równoległych do ścian kryształu i kierunków łupliwości. Świadczy to o tym, że powstawanie figur wytrawień z rozpuszczania jest w dużym stopniu kontrolowane krystalograficznie przez strukturę rozpuszczającej się galeny. Ślady rozpuszczania obserwowane są na wszystkich próbkach eksperymentalnych i kontrolnych. Na powierzchni kryształów galeny po reakcji w obecności jonów fosforanowych obecne są ponadto heksagonalne kryształy wielkości 1÷5 μm wykształcone w postaci słupków lub igieł (Fig. 2). Ich morfologia zgodna jest z morfologią kryształów piromorfitu, powstających w wyniku reakcji obserwowanych w podobnych układach (patrz np. Manecki *et al.* 2000 i literatura tam cytowana), a oznaczony przy

użyciu mikroanalizatora EDS skład pierwiastkowy wykazał w nich obecność Pb, P i Cl. Rentgenograficzna analiza fazowa pozwoliła, pomimo koincydencji najsilniejszych refleksów piromorfitu i galeny, potwierdzić identyfikację piromorfitu (Fig. 3). Powstawanie piromorfitu jest obserwowane w całym zakresie pH w jakim zostały przeprowadzone eksperymenty.

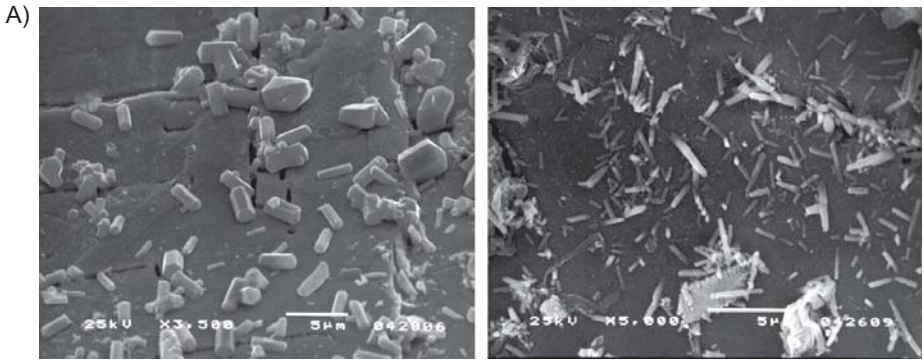

Fig. 2. Mikrofotografie SEM powierzchni galeny rozpuszczanej w roztworze zawierającym jony PO_4^{3-} i Cl^- o pH = 2 (A) oraz o pH = 5 (B). Widoczne heksagonalne, słupkowe i igiełkowe kryształy piromorfitu

Fig. 2. Photomicrographs SEM of galena after dissolution in the presence of PO_4^{3-} and Cl^- ions at pH = 2 (A) and at pH = 5 (B). Hexagonal rods and needles of pyromorphite are apparent

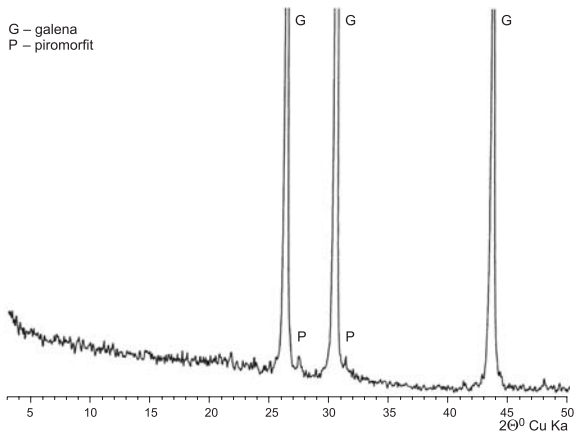

Fig. 3. Przykładowa krzywa dyfrakcyjna próbki galeny reagowanej z roztworem zawierającym jony PO_4^{3-} i Cl^- przy pH = 4

Fig. 3. Example of X-ray diffraction pattern of galena reacted with the solution containing PO_4^{3-} and Cl^- ions at pH = 4

Eksperyment 2

Stężenie jonów ołowiu pomierzone w próbce kontrolnej (rozpuszczanie galeny przez 9 miesięcy bez nawozów) o pH = 3 wyniosło 30±6 mg Pb/dm^3 i było około 5 razy wyższe niż w próbce o pH = 6 (6±0.5 mg Pb/dm^3). Natomiast w roztworze zawierającym galenę z Azofoską, stężenie ołowiu spadło poniżej poziomu wykrywalności (<0.05 mg Pb/dm^3). W ekspe-

rymencie z Superfosfatem zostało zredukowane do 3±0.2 mg Pb/dm^3. Towarzyszące im stężenia fosforanów wynosiły odpowiednio 1.2±0.4 mg PO_4/dm^3 dla Azofoski i 5.8±0.7 mg PO_4/dm^3 dla Superfosfatu.

Na powierzchni galeny, którą rozpuszczano przez 9 miesięcy w roztworze KCl o pH = 3 widoczne są charakterystyczne wżery będące efektem rozpuszczania minerału (Fig. 4A). Figury wytrawień mają zarys prostokątny i zaokrąglone krawędzie. Podobnie wygląda powierzchnia galeny po rozpuszczaniu w roztworze KCl o pH = 6. Świadczy to o tym, że proces powstawania wżerów kontrolowany jest krystalograficznie przez strukturę rozpuszczającej się galeny.

W wyniku reakcji z nawozami ściany kryształów galeny pokrywają się zbitą pokrywą kryształów piromorfitu: w obrębie drobnokrystalicznego osadu widoczne są większe wydłużone, heksagonalne kryształy (do 2 μm długości) zakończone bipiramidą (Fig. 4B). Morfologia tych ziaren i ich skład pierwiastkowy oznaczony przy użyciu spektrometru EDS odpowiadają piromorfitowi.

A) B)

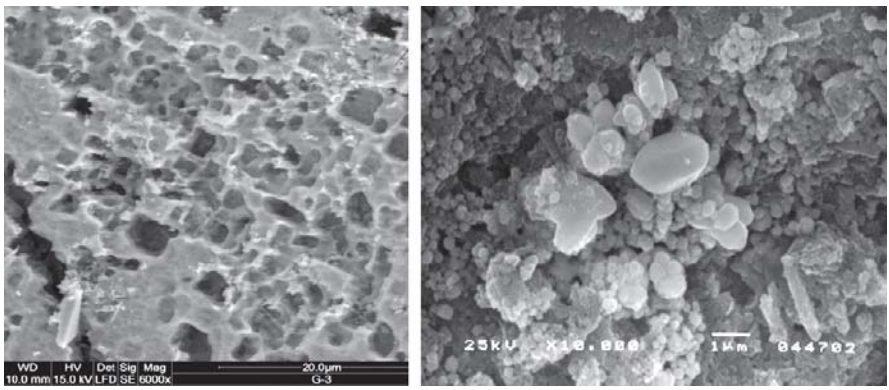

Fig. 4. Przykładowe mikrofotografie SEM powierzchni galeny rozpuszczanej w eksperymencie kontrolnym w roztworze KCl o pH = 3 (A) oraz powierzchni galeny pokrytej kryształami piromorfitu w wyniku reakcji z Superfosfatem (B)

Fig. 4. Photomicrographs SEM of galena after dissolution in the control experiment in KCl at pH = 3 (A) and after the reaction with Superphosphate fertilizer (B)

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Metastabilne mineralne formy ołowiu, takie jak galena, obficie występujące w glebach wokół dużych zakładów przeróbczych i kopalń, wystawione na działania roztworów o zróżnicowanym pH ulegają procesom rozpuszczania i stają się źródłem najbardziej niebezpiecznej i toksycznej dla człowieka i całego środowiska jonowej formy ołowiu Pb^{2+}. Jednakże tania i efektywna metoda immobilizacji *in situ* jonowych form ołowiu, przez ich transformacje w trudno rozpuszczalny piromorfit przy użyciu fosforanów, jest skuteczna również i w tym przypadku. Mechanizm transformacji jest identyczny niezależnie od tego, czy źródłem jonów fosforanowych jest odczynnik chemiczny czy nawóz rolniczy i polega na krystalizacji z roztworu:

$$5Pb^{2+} + 3PO_4^{3-} + Cl^- \Leftrightarrow Pb_5(PO_4)_3Cl\downarrow$$

Efektywność immobilizacji jest znacznie niższa w środowiskach silnie kwaśnych niż przy wyższym pH, co wynika ze wzrostu rozpuszczalności piromorfitu ze spadkiem pH (Manecki *et al.* 2002). Dlatego też redukcja stężenia ołowiu w doświadczeniach z Azofoską wyniosła prawie 100% natomiast w przypadku Superfosfatu była mniejsza, ponieważ Superfosfat silnie zakwasza roztwór. Tak więc wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że nawożenie fosforanami jest skuteczne i bardzo wskazane w rejonach występowania naturalnych lub antropogenicznych źródeł galeny w środowisku. Dalszych badań wymaga zachowanie się w podobnych warunkach innych rozpowszechnionych minerałów ołowiu jak cerusyt $PbCO_3$ i anglezyt $PbSO_4$.

Praca była finansowana w ramach działalności statutowej Katedry Mineralogii, Petrografii i Geochemii (umowa nr 11.11.140.158).

LITERATURA

Cao R.X., Ma L.Q., Rhue D.R. & Appel C.S., 2004. Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock. *Environmental Pollution*, 131, 435–444.

Hettiarachchi G.M., Pierzynski G.M. & Ransom M.D., 2001. In situ stabilization of soil lead using phosphorus. *Journal of Environmental Quality*, 30, 1214–1221.

Ma Q.Y., Train S.J., Logan T.J & Ryan J.A., 1993. In situ lead immobilization by apatite. *Environmental Science and Technology*, 27, 1803–1810.

Manecki M., Maurice P.A. & Traina S.J., 2000. Kinetics of aqueous Pb reaction with apatites. *Soil Science*, 165, 920–933.

Manecki M., Matyjasik M., Inglefield C. & Conlin J., 2002. In situ Pb remobilization in soils. *Hydrological Science and Technology*, 18, 123–131.

Nriagu J.O., 1984. Formation and stabilization of base metal phosphates in soils and sediments. Nriagu J.O. & Moore P.B. (eds), *Phosphate minerals*, Springer, Berlin, 319–329.

Ruby V.M., Davis A. & Nicholson A., 1994. In situ formation of lead phosphates in soils as a method to immobilize lead. *Environmental Science and Technology*, 28, 646–654.

Ryan J.A., Logan T.J., Ma Q.Y. & Traina S.J., 1996. Method for in situ immobilization of lead in contaminated silos, wastes, and sediments using solid calcium phosphate minerals. *U.S. Patent 5 512 702*. Date issued: 30 April.