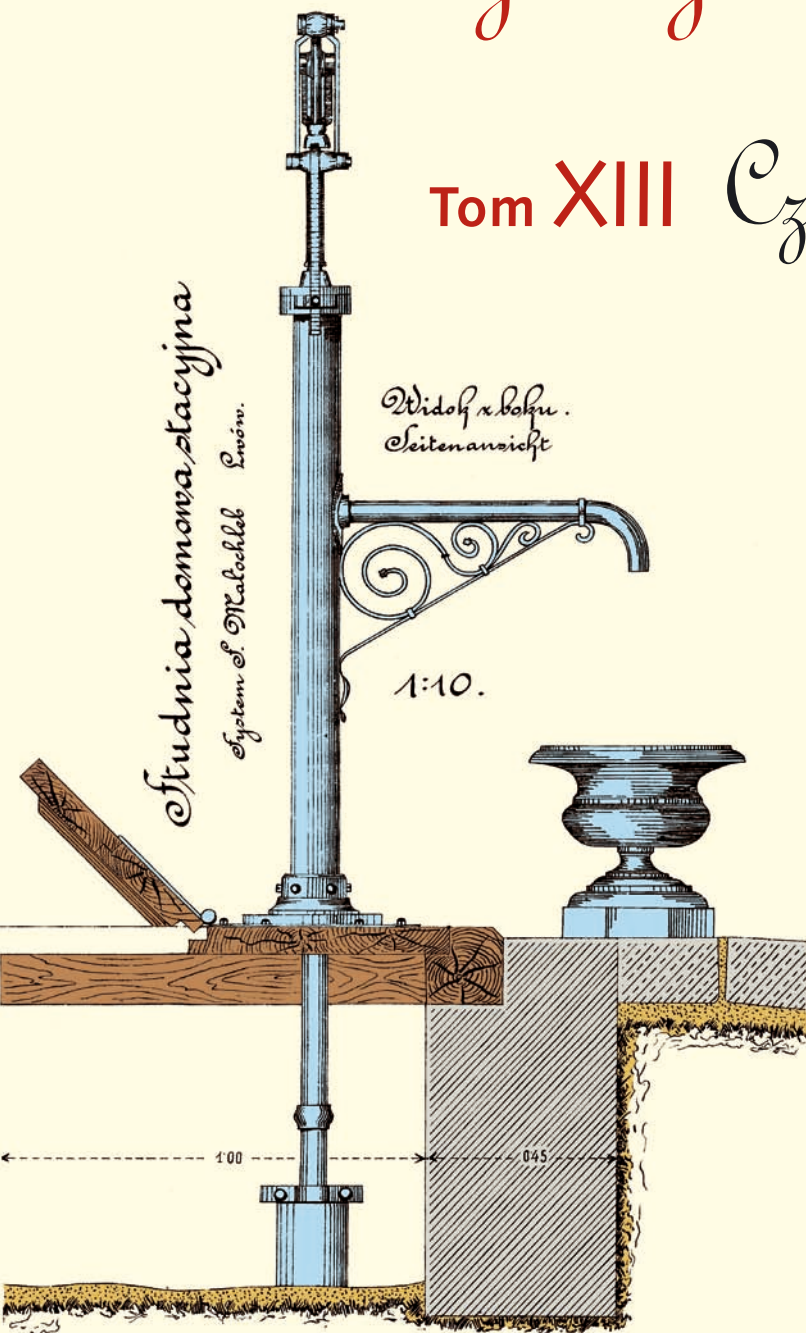


# Współczesne problemy hydrogeologii

Tom XIII Część 3.



Copyright © Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH, Kraków 2007



Wydanie publikacji zostało sfinansowane przez  
Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska  
i Gospodarki Wodnej

Recenzenci:

Jadwiga Szczepańska  
Wojciech Ciężkowski  
Józef Górski  
Andrzej Kowalczyk  
Ewa Krogulec  
Grzegorz Malina  
Jerzy Małecki  
Marek Marciniak  
Jacek Motyka  
Marek Nawalany  
Jan Przybyłek  
Andrzej Rózkowski  
Andrzej Sadurski  
Andrzej Szczepański  
Stanisław Staško  
Stanisław Witczak  
Andrzej Zuber

Redakcja: Andrzej Szczepański, Ewa Kmiecik, Anna Żurek

Teksty artykułów w częściach 2. i 3. zostały wydrukowane z wersji elektronicznej dostarczonej przez Autorów, metodą bezpośredniej reprodukcji (*camera ready*)

Projekt okładki i stron tytułowych: Andrzej Tomaszewski

Na okładce: fragment projektu studni miejskiej we Lwowie z 1906 roku  
— ze zbiorów prof. **Antoniego S. Kleczkowskiego** (1922–2006)

Korekta: Zespół

Skład komputerowy systemem  $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ : pre $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ t, [www.pretext.com.pl](http://www.pretext.com.pl)

Druk: ROMA-POL, [www.romapol.pl](http://www.romapol.pl)

ISBN-13 978-83-88927-16-4

Joanna Kyzioł-Komosińska, Ewa Miszczak,  
Leszek Kukułka

**Parametry sorpcji jonów Cd(II), Cu(II), Ni(II),  
Zn(II) i Cr(III) na wybranych torfach  
występujących w nadkładzie złóż węgla  
brunatnych**

**Sorption Parameters of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II)  
i Cr(III) Ions for Peats Occurring in the Overburden  
of Brown Coal Deposits**

**Słowa kluczowe**

ochrona wód podziemnych, parametry sorpcji, współczynnik opóźnienia, torfy niskie, pojemność sorpcyjna

**Key words**

groundwater protection, sorption parameters, retardation factor, low moor peats, sorption capacity

**Abstract**

Freundlich and Langmuir sorption isotherms for Cd(II), Cu(II), Cr(III), Ni(II) i Zn(II) ions for three low moor peats occurring in the overburden of brown coal deposits are determined using static method (batch). On the basis of parameters of isotherms the metals retardation factors are estimated.

## Wprowadzenie

Wody, a szczególnie wody podziemne, są przedmiotem dużego zainteresowania ustawodawstwa UE, przede wszystkim ze względu na ich potencjalną rolę jako źródła bezpiecznej wody pitnej.

Ochronę jakości wód podejmuje kilka regulacji prawnych UE, z czego najważniejsze są trzy Dyrektywy: Ramowa Dyrektywa Wodna – Dyrektywa RDW 2000/60/WE, Dyrektywa dla wód pitnych – Dyrektywa 98/83/EC i Dyrektywa dotycząca ochrony wód podziemnych – Dyrektywa 2006/118/EC.

Głównymi zadaniami tych Dyrektyw jest m.in.:

- dążenie do większej ochrony i poprawy stanu środowiska wodnego między innymi poprzez szczególne przedsięwzięcia służące stopniowemu ograniczeniu zrzutów, emisji i strat priorytetowych substancji niebezpiecznych oraz zaprzestanie lub stopniowe ich eliminowanie;
- zapewnianie stopniowego ograniczenia zanieczyszczenia wód podziemnych, zapobieganiu ich dalszemu zanieczyszczaniu i ochrona ich przed zanieczyszczeniem.

Zadania te wymagają wczesnych działań i stabilnego, długoterminowego planowania działań prewencyjnych, ze względu na naturalne przesunięcie w czasie między zastosowaniem działań a ukształtowaniem i odtworzeniem stanu tych wód (Witczak, 2005)

## Ogniska zanieczyszczenia wód podziemnych

Poważnym zagrożeniem dla środowiska wodnego są odpady wytwarzane przez przemysł wydobywczy i metalurgiczny, i deponowane na składowiskach, przy czym znacznym źródłem zanieczyszczeń wód podziemnych i powierzchniowych są stare, budowane dotychczas najczęściej bez technicznych środków zabezpieczających środowisko geologiczne składowiska. Budowane były one w zagłębieniach terenowych lub wyrobiskach o przepuszczalnym podłożu, nie izolowanym od wód podziemnych. W trakcie składowania odpady są wyeksponowane na warunki atmosferyczne i biorą udział w naturalnym cyklu krążenia wody. Opady atmosferyczne, infiltrując przez warstwę odpadów, wymywają z nich składniki rozpuszczalne, w tym metale ciężkie i transportują je poprzez strefę aeracji do wód podziemnych oraz do drenujących je wód powierzchniowych (Twardowska, Szczepańska, 2003).

## Minimalizacja emisji zanieczyszczeń uwalnianych ze składowiska do wód podziemnych

W przypadku starych składowisk odpadów przemysłowych o nieuszczelnionym podłożu skuteczną metodą odciążenia ogniska zanieczyszczenia od naturalnego podłoża i wód gruntowych jest zastosowanie uszczelnienia obramowującego, którego zadaniem jest stworzenie nieprzepuszczalnej bariery wokół i pod składowiskiem. Uszczelnienie to może być wykonane z nieprzepuszczalnych gruntów o niskim współczynniku filtracji ( $k < 10^{-9}$  m/s) i wysokiej pojemności sorpcyjnej.

W składowiskach nowo budowanych zgodnie z wytycznymi Rozporządzenia Ministra Środowiska (Dz.U. 2003.61.549 z dnia 10 kwietnia 2003 r.) wymagania dotyczące lokalizacji i budowy składowiska odpadów zapobiegają zanieczyszczeniu wód powierzchniowych i podziemnych, gleby i ziemi oraz powietrza.

Należy jednak zaznaczyć, że bariera geologiczna naturalna lub wykonana sztucznie z materiału o współczynniku filtracji  $1.0 \cdot 10^{-9}$  m/s, który jest również zalecany przez Komisję Unii Europejskiej (Waste Management Paper No 28, A, B), przepuszcza około 30% średniej infiltracji opadów atmosferycznych, która dla Polski wynosi 100 mm/rok. Wysoka pojemność sorpcyjna materiałów uszczelniających powoduje dodatkową ochronę przed przenikającymi przez składowisko i tę warstwę wodami infiltrującymi. Wspomagającą ochronę i ograniczenie transportu zanieczyszczeń do środowiska wodno-gruntowego w nowo budowanych składowiskach odpadów innych niż niebezpieczne mogą stanowić przepuszczalne warstwy (ekrany) pośrednie o wysokiej pojemności sorpcyjnej w stosunku do zanieczyszczeń. Badania nad wspólnym składowaniem odpadów górniczych i popiołów wskazują na możliwość ograniczenia transportu zanieczyszczeń ze składowisk (Dąbrowska, Łączny, 1997).

Ponadto wśród metod remediacji zanieczyszczonych wód podziemnych „in situ”, które ze względu na niższe koszty cieszą się większym zainteresowaniem niż metody „ex situ”, dużą uwagę poświęca się przepuszczalnym barierom reaktywnym (PBR), w których integralną częścią tej metody jest przepuszczalna bariera aktywna stanowiąca strefę czynną wypełnioną materiałem reaktywnym (Naftz i in., 2002).

Potencjalnymi niedrogimi sorbentami, które mogą znaleźć zastosowanie jako ekrany i bariery w składowiskach odpadów przemysłowych, są naturalne surowce występujące w dużych ilościach lub odpady i produkty uboczne z produkcji przemysłowej lub działalności rolniczej, charakteryzujące się wysoką pojemnością sorpcyjną w stosunku do zanieczyszczeń (np. torfy występujące w nadkładzie złóż węgla brunatnych, które w trakcie udostępniania złoża są deponowane na składowiskach).

Podczas przepływu zanieczyszczeń w strumieniu wód metale ciężkie mogą ulegać wiązaniu przez kompleks sorpcyjny fazy stałej, a także podlegać procesom wytrącania i współwytrącania oraz utleniania i redukcji metali występujących na różnych stopniach utlenienia, które również powodują ich unieruchomienie (Spitz, Moreno, 1996).

## Parametry sorpcji

Interakcje zanieczyszczeń między wodą a fazą stałą są określane przez parametry sorpcji. Dla stanu równowagi podstawowe parametry sorpcji to pojemność sorpcyjna fazy stałej  $S$ , charakter izoterm sorpcji  $S = f(c)$ , stałe w równaniach izoterm i stałe podziału  $K_d$  obliczane na podstawie izoterm sorpcji oraz współczynnik opóźnienia  $R$ , określający o ile wolniejsza jest migracja składnika ulegającego sorpcji od rzeczywistej prędkości wód podziemnych, i będący miarą efektywności działania bariery zatrzymującej zanieczyszczenia.

Jednym ze sposobów wyznaczania parametrów sorpcji, oprócz danych literaturowych i badań terenowych, są badania laboratoryjne, a wśród nich metoda statycznego kontaktu faza stała–roztwór zwana metodą batch. Badania batch są najprostszą formą oceny właściwości sorpcyjnych analizowanego metalu względem określonego gruntu i polegają na

wytrząsaniu próbki fazy stałej z roztworem metali do osiągnięcia stanu maksymalnie zbliżonego do stanu równowagi chemicznej, a reakcje wzajemnego oddziaływania faza stała-roztwór przebiegają w zamkniętym naczyniu, bez możliwości wymiany masy z otoczeniem. Ich istota sprowadza się do obserwacji zmian koncentracji metalu w kontakcie z fazą stałą. Doświadczenia prowadzone dla różnych stężeń jonów metali w roztworze umożliwiają wyznaczenie liniowej zależności pomiędzy stężeniem a równowagową ilością substancji zaadsorbowanej przez fazę stałą. Równowagę procesów sorpcji i desorpcji opisuje się zwykle prawem działania mas lub odpowiednim równaniem adsorpcji (Breck, 1974).

Celem badań laboratoryjnych było wyznaczenie doświadczalnych izoterm sorpcji jonów Cd(II), Cu(II), Cr(III), Ni(II) i Zn(II) dla torfów występujących w nadkładach złóż węgla brunatnych. Na podstawie parametrów równań izoterm sorpcji Freundlicha i Langmuira oszacowano współczynniki opóźnienia migracji tych metali w badanych torfach i określono skuteczność funkcjonowania ich jako bariery zatrzymującej zanieczyszczenia.

## Materiał i metodyka badań laboratoryjnych

Próbki torfów użytych do badań laboratoryjnych pobrano z przedpola odkrywki: Szczerców KWB Bełchatów (torf niski olesowy — TB), Kazimierz KWB Konin (torf niski turzycowy — TK) i Koźmin KWB Adamów (torf niski olesowy silnie zamulony — TA). W próbkach rozdrobnieniu do frakcji < 1 mm i wysuszeniu w temperaturze pokojowej oznaczono właściwości fizyko-chemiczne i sorpcyjne (w tym: porowatość i rozkład porów, powierzchnię właściwą zewnętrzną i całkowitą, współczynnik filtracji, pH w wodzie i 1 M roztworze KCl, zawartość popiołu i jego skład chemiczny i mineralny, właściwości buforowe, ługowalność składników rozpuszczalnych, pojemność wymiany kationów CEC i rodzaj kationów wymiennych). Dokładna metodyka badań właściwości badanych kopaln została szczegółowo przedstawiona w pracy doktorskiej Kukułka (2007).

Wykonano badania sorpcji jonów Cr(III), Cu(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II) z syntetycznych roztworów chlorków o pH 4, ustalonym za pomocą 0.1 M roztworu HCl lub KOH, metodą statyczną batch. Stosowano stężenia początkowe metali  $c_0$  w zakresie od 0.1 do 25  $\text{cmol}(+)/\text{dm}^3$ , stosunek faza stała (m):roztwór(V) wynosił 1:10, a czas wytrząsania — 24 h. Początkowe ( $c_0$ ) i równowagowe ( $c_{\text{eq}}$ ) stężenia metali w roztworze oznaczono metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) przy użyciu spektrofotometru AA-Scan1 f-my Thermo Jarrell Ash, a zasorbowaną ilość metali wyliczono ze wzoru  $S = (c_0 - c_{\text{eq}}) \cdot V/m$ . Użycie roztworów chlorków i siarczanów pozwoliło na określenie wpływu rodzaju anionu na wielkość sorpcji poszczególnych kationów.

## Wyniki badań i dyskusja

### Właściwości fizykochemiczne badanych torfów

Badane próbki były pobierane z terenów zasięgu leja depresji wód podziemnych wytworzonego w wyniku odwodnia złóż węgla brunatnych. Odwodnienie to przyczyniło się do wzrostu zawartości popiołu i zagęszczenia materii organicznej torfów, a także obniżenia

porowatości badanych torfów, w tym wzrostu udziału makroporów, a zmniejszenie udziału mezoporów w porównaniu do torfów występujących na obszarach niezmeliorowanych (Szuniewicz, Chrzanowski, 1995; Gawlik, 1994). Wysoka zawartość popiołu w próbce TA pozwala na zakwalifikowanie tego torfu do silnie zamulonych (Myślińska, 2001). W badanych torfach udział mikroporów o  $d < 0.2 \mu\text{m}$  był nieznaczny (w przedziale 1.01–3.45%), co oznacza, że w próbkach tych praktycznie wszystkie pory były dostępne dla wody i stąd niewielkie różnice między porowatością całkowitą i efektywną. Badane torfy ponadto charakteryzowały się bardzo wysoką całkowitą powierzchnią właściwą wyznaczoną poprzez adsorpcję pary wodnej (tab. 1).

**Tabela 1.** Wybrane właściwości fizykochemiczne badanych torfów w stanie powietrzno-suchym

**Table 1.** Selected physicochemical properties of investigated peats

<i>Właściwości fizykochemiczne</i>									
Rodzaj torfu	Zawartość popiołu (%)	Gęstość objętościowa szkieletu gruntowego $\rho_d$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Porowatość $n$	Porowatość efektywna $n_e$	Współczynnik filtracji $k$ (m/s)	Powierzchnia właściwa SSA ( $\text{m}^2/\text{g}$ )			
						Para wodna	$N_2$		
Torf olesowy	20.88	1.0191	0.52	0.50	$5.91 \times 10^{-7}$	218.98	11.38		
Torf turzycowy	11.43	0.8314	0.59	0.58	$4.01 \times 10^{-7}$	215.26	14.10		
Torf olesowy zamulony	67.03	1.6821	0.26	0.21	$8.32 \times 10^{-7}$	112.18	10.78		
<i>Właściwości sorpcyjne</i>									
Rodzaj kopaliny	pH $\text{H}_2\text{O}/\text{KCl}$	CEC <sub>r</sub> cmol(+)/kg	CEC <sub>p</sub> cmol(+)/kg	V (%)	Kationy wymienne cmol(+)/kg (% w stosunku do całkowitej zawartości metali w próbce)				
					Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>
Torf olesowy	5.62/5.11	103.09	124.89	82.54	95.18 (58.31)	7.14 (43.26)	0.20 (9.26)	0.09 (1.92)	21.8
Torf turzycowy	6.33/5.97	114.47	117.51	97.41	104.20 (75.00)	8.91 (80.98)	0.80 (57.68)	0.23 (14.06)	3.04
Torf olesowy zamulony	6.65/6.19	64.06	74.30	86.22	60.03 (54.27)	3.55 (19.24)	0.06 (1.23)	0.26 (1.78)	10.24

Na podstawie wyznaczonych współczynników filtracji, których wartości mieściły się w zakresie  $10^{-7}$ – $10^{-9}$  m/s, badane torfy można zakwalifikować do surowców bardzo słabo izolujących wody podziemne przy przesiąkaniu pionowym. W związku z tym mogą one być wykorzystane jako przepuszczalne bariery w składowiskach odpadów (Pazdro, Kozerski, 1993).

Bardzo ważnym parametrem, od którego w znacznym stopniu zależą reakcje wymiany jonowej w próbkach pochodzenia organicznego jest pH. Wynika to z faktu, że koloidy organiczne charakteryzują się ujemnym ładunkiem elektrycznym powierzchni, który jest nietrawny i silnie zależy od odczynu. Odczyn badanych próbek torfów oznaczony w wodzie był kwaśny lub słabo kwaśny, a oznaczony w 1 M roztworze KCl był niższy o 0.36–0.74 jednostki pH od oznaczonego w wodzie, co świadczy o znacznej zawartości wodoru wymiennego w tych próbkach.

Badane torfy wyróżniały się niską ługowalnością składników rozpuszczalnych w wodzie. Brak podatności na ługowanie zanieczyszczeń z badanych kopalni świadczy o tym, że wykonana z tego materiału bariera nie będzie wnosić do bryły składowiska dodatkowych zanieczyszczeń.

Mimo wyższej popielności niż torfów z terenów naturalnych charakteryzowały się one wysoką rzeczywistą ( $CEC_r$ ) i potencjalną ( $CEC_p$ ) pojemnością wymiany kationów. Dominującymi kationami wymiennymi były jony  $Ca^{2+}$  (tab. 1). Jony te poza wpływem na stopień wysycenia kompleksu sorpcyjnego próbek (V), miały znaczny wpływ na kształtowanie się ich odczynu, a także zdolności buforowe.

### **Pojemność sorpcyjna badanych torfów w stosunku do jonów Cd(II), Cu(II), Cr(III), Ni(II) i Zn(II)**

Spośród badanych jonów 5 metali (Cr(III), Cu(II), Cd(II), Zn(II) i Ni(II)) z roztworów chlorków w zakresie stężeń początkowych 0.1–25 cmol(+)/kg w największej ilości wiązane były jony Cr(III), a w najmniejszych Cd(II) przez wszystkie próbki torfów. Szereg sorpcyjny jonów wybranych metali przez torfy przedstawiał się następująco: Cr(III)  $\gg$  Cu(II) > Ni(II)  $\geq$  Zn(II) > Cd(II) (rys. 1c).

Zdolność wiązania jonów metali była tym większa, im mniejszy był promień jonu, a większy jego ładunek, a więc wyższy potencjał jonowy. Wszystkie torfy wiązały jony Cr(III) i Cu(II) powyżej swoich CEC, odpowiednio 1.82–2.65 i 1.11–1.49-krotnie. Natomiast jony Cd(II), Ni(II) i Zn(II) były wiązane w ilościach mniejszych niż ich CEC. Znaczna różnica między masami atomowymi badanych metali ciężkich od 52 dla Cr do 112 dla Cd powoduje, że uszeregowanie metali pod względem ich ilości zasorbowanych przez poszczególne torfy wyrażonych w jednostkach masowych przedstawia się następująco: Cu(II) > Cr(III) > Cd(II) > Zn(II)  $\geq$  Ni(II).

Maksymalne ilości zasorbowanych jonów przedstawiono w tabeli 2.

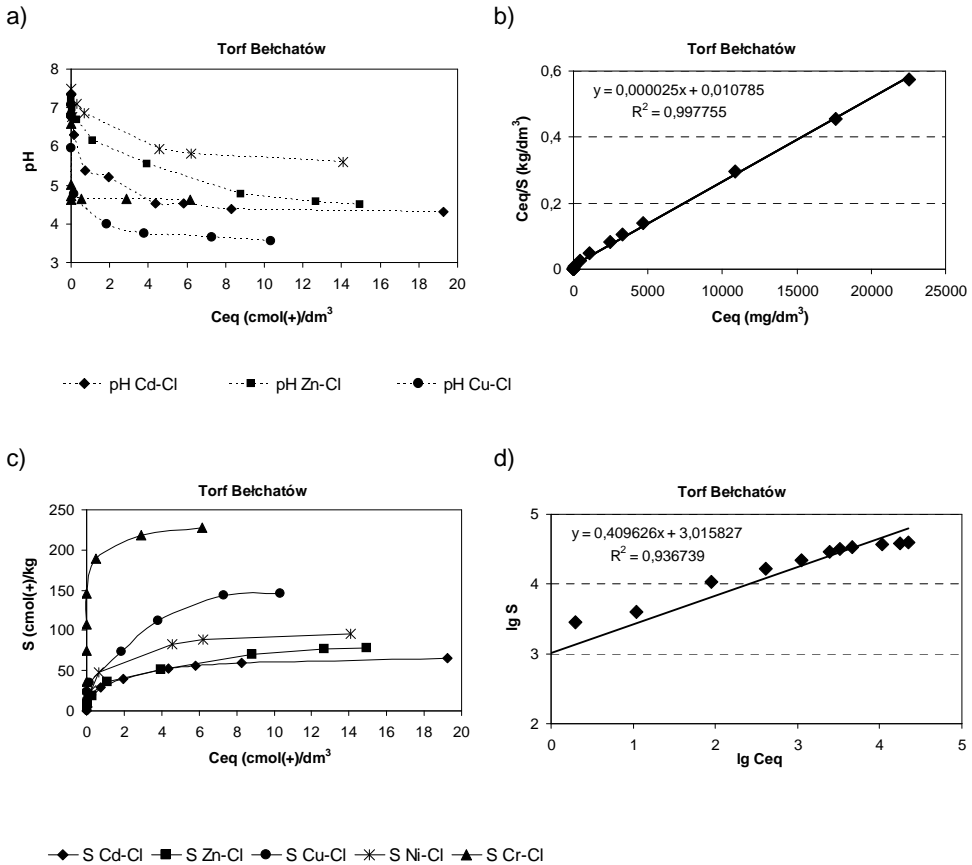


**Tabela 2.** Parametry równań izoterm sorpcji jonów Cd(II), Zn(II), Cu(II), Ni(II), Cr(III) dla badanych torfów**Table 2.** Parameters of the sorption isotherms of Cd(II), Zn(II), Cu(II), Ni(II), Cr(III) ions for investigated low moor peats

		Izoterma Freundlicha			Izoterma Langmuira			
	Torf	$n$	$K_F$	$R^2$	Maks. sorpcja doświadczalna	$Q$	$K_L$	$R^2$
					mg/kg	mg/kg	dm <sup>3</sup> /kg	
CdCl <sub>2</sub>	TB	0.41	1 037	0.9367	39 171	40 000	0.0023	0.9978
	TK	0.39	1 290	0.8941	35 069	35 714	0.0039	0.9989
	TA	0.38	1 033	0.9384	29 224	29 412	0.0027	0.9986
ZnCl <sub>2</sub>	TB	0.39	998	0.9948	25 600	26 316	0.0031	0.9868
	TK	0.36	1 283	0.9952	24 900	25 641	0.0039	0.9898
	TA	0.33	1 148	0.9910	17 540	17 857	0.0042	0.9958
CuCl <sub>2</sub>	TB	0.37	2 463	0.9745	46 530	47 619	0.0055	0.9722
	TK	0.26	5 534	0.9359	41 310	41 667	0.0157	0.9959
	TA	0.30	2 639	0.9733	30 758	31 250	0.0072	0.9948
NiCl <sub>2</sub>	TB	0.43	1 068	0.9694	27 966	28 571	0.0059	0.9982
	TK	0.37	1 334	0.9936	25 260	26 316	0.0048	0.9920
	TA	0.38	1 057	0.9880	21 860	22 727	0.0049	0.9945
CrCl <sub>3</sub>	TB	0.19	12 792	0.6927	39 372	40 000	0.2101	0.9995
	TK	0.23	23 542	0.3427	38 900	40 000	3.3333	0.9999
	TA	0.19	6 825	0.9767	29 756	29 412	0.0147	0.9912

W czasie prowadzenia badań sorpcja odbywała się w warunkach pH określonych przez naturalny odczyn zawiesiny próbek i kwaśny odczyn dodawanych roztworów jonów metali (pH 4). Przy niskich stężeniach początkowych metali w roztworze dobre właściwości buforowe surowców spowodowały, że pH roztworów równowagowych nie odbiegało od pH wodnych zawiesin samych biolitów. Wzrost stężenia początkowego jonów metali w roztworze powodował spadek wartości pH w roztworach równowagowych, przy czym zależał on od rodzaju metalu i właściwości materiału.

Uwzględniając malejący wpływ jonów metali można je uszeregować w następującej kolejności: Cu(II) > Cr(III) > Zn(II) > Cd(II) > Ni(II) (rys. 1a).

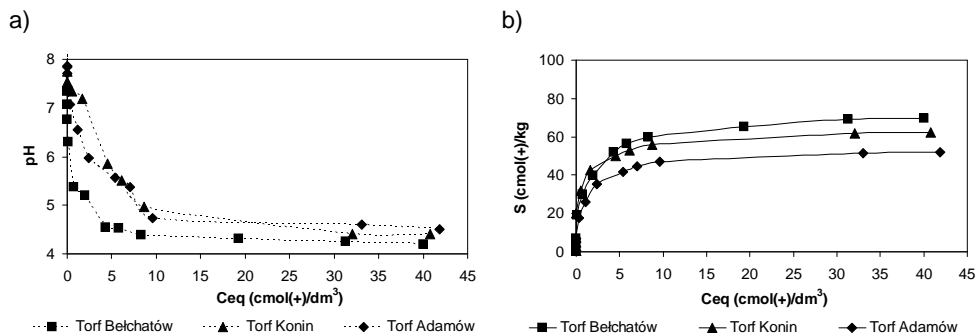


**Rysunek.1.** Doświadczalne izotermory sorpcji jonów Cd(II), Zn(II), Cu(II), Ni(II), Cr(III) z roztworów chlorków przez torf olesowy z Bełchatowa (c) wraz ze zmianą pH w roztworze równowagowym (a) oraz izotermory sorpcji Cd(II) wg Langmuira (b) i Freundlicha (d)

**Figure1.** Experimental sorption isotherms of Cd(II), Zn(II), Cu(II), Ni(II), Cr(III) ions from chloride solution onto alder low moor peat (c), pH changes in equilibrium solution (a) and Langmuir (b) and Freundlich (d) isotherms of Cd(II)

Porównując torfy między sobą stwierdzono, że największą pojemność sorpcyjną w stosunku do badanych jonów wykazywał torf Bełchatów, a najniższą silnie zamulony torf Adamów, zgodnie z wielkością CEC i powierzchnią właściwą.

Przykładowe izotermory sorpcji jonów Cd(II) na torfach przedstawiono na rysunku 2.



**Rysunek 2.** Doświadczalne izotermy sorpcji jonów Cd(II) na badanych torfach niskich (b) i krzywe pH w roztworach równowagowych (a)

**Figure 2.** Experimental sorption isotherms of Cd(II) ions onto low moor peat samples (b) and pH changes in equilibrium solution

### Wyznaczenie parametrów sorpcji

Wyznaczenie doświadczalnych izoterm sorpcji jonów Cd(II), Cu(II), Cr(III), Ni(II) i Zn(II) przez badane torfy pozwoliło na sprawdzenie zgodności uzyskanych wyników z wartościami przewidywanymi przez modele Langmuira i Freundlicha, które są równaniami najbardziej znanymi i najczęściej stosowanymi w opisie sorpcji i wyznaczenie parametrów liniowej izotermy sorpcji oraz wartości współczynników opóźnienia  $R$ .

Do wyznaczenia stałych  $K_L$  i  $Q$  w równaniu izotermy Langmuira oraz  $n$  i  $K_F$  w równaniu izotermy Freundlicha wykorzystano ich postaci liniowe:

$$\frac{C_{eq}}{S} = \frac{1}{K_L Q} + \frac{C_{eq}}{Q} \quad \text{oraz} \quad \log S = n \log C + \log K_F,$$

gdzie:  $C_{eq}$  — stężenie w warunkach równowagi [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ];  $S$  — ilość zasorbowanych jonów przez jednostkę masy adsorbentu [ $\text{mg}/\text{kg}$ ];  $K_L$  — stała wyrażająca energię wiązania jonów metali [ $\text{dm}^3/\text{kg}$ ];  $Q$  — stała wyrażająca maksimum sorpcji [ $\text{mg}/\text{kg}$ ];  $K_F$ ,  $n$  — stałe empiryczne zależne od temperatury ( $1 > n > 0$ ).

Przeprowadzone badania wskazują, że w większości przypadków sorpcja jonów metali przez kompleks sorpcyjny torfów odbywa się zgodnie z równaniem Langmuira.

Zaobserwowano dobre dopasowanie izotermy teoretycznej — wyliczonej ze wzoru — z izotermą doświadczalną. Potwierdzeniem tego jest wysoka wartość współczynnika determinacji  $R^2$  (tab. 2). Również Sharma i Forster (1993), McKay i Porter (1997) oraz Bencheikh-Lehocine (1989) zaobserwowali, że model Langmuira lepiej opisuje wiązanie metali przez torfy i sorbenty pochodzenia organicznego.

Wyliczony z równania izotermy Langmuira, parametr  $K_L$  wyrażający energię wiązania jonów metali przez kompleks sorpcyjny torfów był najwyższy dla jonów Cr(III), a najniższy dla jonów Cd(II), co jest zgodne z wynikami badań laboratoryjnych (Kyziół, 2002).

Jedną z metod oceny wartości współczynnika opóźnienia migracji  $R$  składnika ulegającego sorpcji jest wykorzystanie parametrów liniowej izoterm sorpcji oraz porowatości aktywnej  $n_e$  i gęstości objętościowej szkieletu gruntowego sorbentu  $\rho_s$ .

Współczynnik opóźnienia  $R$  dla poszczególnych izoterm przedstawiają wzory:

- $R = 1 + (\rho_d/n_e)K_F c_{eq}^{n-1}$  – izoterma Freundlicha,
- $R = 1 + (\rho_d/n_e)[K_L b / (1 + K_L c_{eq}^2)]$  – izoterma Langmuira,

gdzie  $\rho_d$  — gęstość objętościowa szkieletu gruntowego [ $g/cm^3$ ];  $n_e$  — porowatość efektywna [-].

Obliczenia przeprowadzono dla 3 stężeń równowagowych 0,5, 1 i 10  $mg/dm^3$  metali przekraczających odpowiednio dla Cr(III), Cu(II) i Ni(II) — 50, 100 i 1000, Cd(II) — 500, 1000, 10000 i Zn(II) — 2 i 20-krotnie wartości graniczne dla I klasy wód podziemnych (Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 r. Dz.U. nr 32, poz. 284). W obliczeniach stosowano porowatości efektywne  $n_e$  i gęstości objętościowe szkieletu gruntowego zawarte w tabeli 1. Otrzymane wartości opóźnień metali przedstawiono w tabeli 3.

**Tabela 3.** Wartości opóźnień jonów wybranych metali ciężkich w badanych torfach  
*Table 3. Retardation factors of metal ions migration in investigated peats*

Torf	Współczynnik opóźnienia $R$					
	Izoterma Freundlicha			Izoterma Langmuira		
	$R$ $C_{eq}=0.5$ $mg/dm^3$	$R$ $C_{eq}=1$ $mg/dm^3$	$R$ $C_{eq}=10$ $mg/dm^3$	$R$ $C_{eq}=0.5$ $mg/dm^3$	$R$ $C_{eq}=1$ $mg/dm^3$	$R$ $C_{eq}=10$ $mg/dm^3$
	Torf Belchatów			Torf Belchatów		
CdCl <sub>2</sub>	3 182	2 114	544	3 184	1 184	180
ZnCl <sub>2</sub>	3 104	2 034	500	3 162	1 162	158
CuCl <sub>2</sub>	7 768	5 020	1 177	5 521	2 520	495
NiCl <sub>2</sub>	3 233	2 178	587	2 336	1 335	319
CrCl <sub>3</sub>	22 633	12 644	1 829	21 283	11 282	1 270
	Torf Konin			Torf Konin		
CdCl <sub>2</sub>	2 811	1 842	453	1 196	295	189
ZnCl <sub>2</sub>	2 854	1 832	420	1 739	339	134
CuCl <sub>2</sub>	13 189	7 897	1 438	4 919	2 912	801
NiCl <sub>2</sub>	2 948	1 905	447	2 174	1 173	166
CrCl <sub>3</sub>	2 710	1 406	1 066	2 083	1 722	1 505
	Torf Adamów			Torf Adamów		
CdCl <sub>2</sub>	12 974	8 442	2 026	10 645	6 644	629
ZnCl <sub>2</sub>	14 928	9 383	2 007	10 602	6 601	579
CuCl <sub>2</sub>	35 039	21 569	4 304	11 805	7 798	1 690
NiCl <sub>2</sub>	13 274	8 637	2 073	11 874	7 872	836
CrCl <sub>3</sub>	82 511	46 738	7 075	62 110	42 099	1 915

Współczynnik opóźniania zależy od stężenia zanieczyszczenia w roztworze i dla sorpcji wg izotermi Freundlicha i Langmuira maleje wraz ze wzrostem stężenia ponieważ maleje ilość nieobsadzonych centrów sorpcji.

Najwyższe wartości współczynnika opóźnienia uzyskano dla jonów Cr(III). Spośród badanych torfów najwyższym współczynnikiem opóźnienia migracji charakteryzował się torf Adamów, mimo najniższych CEC i pojemności sorpcyjnej w stosunku do badanych metali. Wysoka zawartość substancji mineralnych wywarła znaczny wpływ na jego właściwości fizyczne, w tym gęstość objętościową, wilgotność i porowatość efektywną, brane pod uwagę przy obliczaniu współczynnika opóźnienia. Z badań tych wynika, że odwodnienie terenu i wzrost mineralizacji i zagęszczenia materii organicznej torfów korzystnie wpływa na ograniczenie migracji w badanych torfach.

## Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń stwierdzono, że badane torfy charakteryzowały się wysokimi współczynnikami opóźnień. Wysoka pojemność sorpcyjna w stosunku do badanych jonów, dobre właściwości buforowe i brak podatności na ługowanie składników rozpuszczalnych sprawiają, że mogą być skutecznymi barierami chroniącymi wody podziemne przed zanieczyszczeniami.

## Literatura

- Bencheikh-Lehocine M., 1989: *Zinc removal using peat adsorption*. Environmental Technology Letters 10, 101-108.
- Breck D.W., 1974: *Zeolite molecular sieves*. New York, Wiley.
- Council directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption. O.J. L 330/32.
- Dąbrowska L., Łączny, J.M., 1997: *Wspólne składowanie odpadów powęglowych i mieszaniny popiołowo-wodnej dla zmniejszenia zagrożenia wód podziemnych*. Współczesne problemy hydrogeologii, T. VIII, Wydawnictwo WIND, Poznań-Kiekrz, 209-213.
- Directive 2006/118/EC of the European Parliament and of the Council of 12 December 2006 on the protection of groundwater against pollution and deterioration.
- Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady Europy z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej.
- Gawlik J., 1994: *Wpływ głębokiego i długotrwałego odwodnienia gleb hydrogenicznych na ich właściwości fizyczno-wodne*. Wiad. Inst. Melioracji i Użytków Ziel., XVIII.2, 9-28.
- Kukułka L., 2007: *Określenie przydatności wybranych surowców występujących w nadkładzie złóż węgla brunatnych do usuwania metali ciężkich z wód*. Praca doktorska GIG Katowice 2007, (praca niepublikowana).
- Kyzioł J. 2002: *Sorpcja i siła wiązania wybranych jonów metali ciężkich z substancją organiczną (na przykładzie torfów)*. Wydawnictwa IPIŚ PAN Zabrze.
- McKay G., Porter J. F., 1997: *Equilibrium parameters for the sorption of copper, cadmium, and zinc ions onto peat*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 69, 309-320.

- Myślińska E. 2001: *Grunty organiczne i laboratoryjne metody ich badania*. Wydawnictwo Naukowe PWN Warszawa.
- Naftz D.L., Morrison S.J., Davis J.A., Fuller Ch.C., 2002: *Handbook of groundwater remediation using permeable reactive barriers*. Elsevier Science.
- Pazdro Z., Kozerski B., 1990: *Hydrogeologia ogólna*. Wydawnictwa Geologiczne Warszawa.
- Sharma D.C., Forster C.F., 1993: *Removal of hexavalent chromium using sphagnum moss peat*. Water Research 27(7), 1201-1208.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 marca 2003 r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących lokalizacji, budowy, eksploatacji i zamknięcia, jakim powinny odpowiadać poszczególne typy składowisk odpadów (Dz. U. 2003.61.549 z dnia 10 kwietnia 2003 r.).
- Spitz K., Moreno J., 1996: *A practical guide to groundwater and solute transport modeling*. John Wiley&Sons Inc., New York-Chichester-Brisbane-Toronto-Singapore.
- Szuniewicz J., Chrzanowski S., 1995: *Przeobrażenie się i spływanie odwodnionych gleb torfowych na przykładzie torfowiska Kuwasy*. [W:] Torfoznawstwo w badaniach i nauce. Sesja naukowa z okazji jubileuszu 45-lecia działalności naukowej i 70. rocznicy urodzin prof. H. Okruszki. Falenty 6-7.11.1995, 241-247.
- Twardowska I., Szczepańska J., 2003: *Occurrence and mobilization potential of trace elements from disposed coal combustion fly ash*. [in:] Chemistry of Trace Elements in Fly Ash (K.S. Sajwan, A.K. Ala, R.F. Keefer) Kluwer Academic/Plenum Publishers, N.York, 13-24.
- Waste Management Paper No 28, A, B.
- Witczak S., 2005: *Problemy implementacji dyrektyw Unii Europejskiej dotyczących ochrony jakości wód podziemnych*. Współczesne Problemy Hydrogeologii tom XII, Toruń, 57-71.