

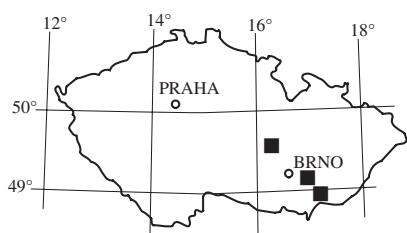
SORPCE A UVOLŇOVÁNÍ Cd, Cr, Cu A Zn V HORNINOVÉM PROSTŘEDÍ

Sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, and Zn in the sedimentary rock environment

HANA MÜLLEROVÁ

Česká geologická služba, Leitnerova 22, 658 69 Brno

(24-13 Bystřice nad Pernštejnem, 24-44 Bučovice, 34-22 Hodonín)



Key words: heavy metals, Cd, Cu, Cr, Zn, sorption, batch test, carbonates, organic matter

Abstract: With regard to the evaluation of the impact of the heavy metals (HMs) on the health of humans and animals, it is not the overall HMs-concentration in the environment that plays the major role, but rather their speciation. Only the mobile species can be transported from the soil or sediments to water, get incorporated in plants, and, eventually, also in animal and human bodies. The sorption and desorption processes taking place in the nature can be well simulated by the laboratory experiments, which also provide for a better understanding of the issue.

Within the frame of the internal project of the Czech Geological Survey, I have focused on the mobility of Cd, Cr, Cu and Zn in the three basic types of sediments (A, B, C), and their mixtures (D, E, F, G), containing various shares of silica, organic matter and carbonates. The primary contents of HMs, TOC, TIC, and NES (non-polar extractable substances) were determined, and the silicate analyses and batch experiments were carried out. The migration and bioavailability of Cu seems to be controlled by the content of carbonates, a secondary mineral malachite is formed readily. Zinc behaves similarly but does not have such a strong affinity towards carbonates. Cadmium has bound the most to the samples with high organic matter contents. The highest sorption capacity for Cr was attributed to the sample mixed from the three basic types A, B, C in the ratio 1:1:1 (mixture G).

Pro hodnocení zdravotních rizik a rizik pro ekosystémy nejsou primárně důležité absolutní obsahy rizikových složek (v tomto případě těžkých kovů), ale možnost jejich uvolnění z horninového prostředí v takové formě, aby mohlo dojít k expozici. Nepříznivě může působit jenom ta část těžkých kovů v sedimentech, která je zpětně uvolnitelná do vodního prostředí. Experimenty simulující v laboratoři přírodní procesy jsou jedinou cestou, jak tyto podmínky zkoumat a posléze blíže definovat.

V rámci řešení interního projektu ČGS jsme si pro začátek vybrali čtyři kovy – Cd, Cr, Cu a Zn – a tři pilotní vzorky sedimentů s různými obsahy karbonátů a organické hmoty, z nichž bylo v různém poměru smícháno několik dalších „sorbentů“.

Základní charakteristika horninových vzorků

Tři modelové sedimenty A, B a C vykazují různé chemické i mineralogické složení – křemitý bzenecký pískovec, vápnitý pískovec ždánský a bahenní sediment z rybníka ve Skleném nad Oslavou, odebraný pomocí potápěče. Z nich se mícháním v různém hmotnostním poměru připravilo 7 vzorků sedimentů a v geochemické laboratoři na PřF MU byly provedeny jejich silikátové analýzy (viz tab. 1). Akreditované laboratoře ACME v Kanadě dodaly primární koncentrace sledovaných kovů (viz tab. 2).

Obsahy C, S a organické hmoty byly stanoveny laboratoří ČGS v Brně a dr. Müller na základě výsledků charakterizoval jejich možný vliv na sorpci kovů následovně:

Vzorek A: Obsahy organického uhlíku (TOC), minerálního uhlíku (TIC), síry (S) a také nepolárních extrahovatelných látek (NEL) jsou velmi nízké a pod mezí detekce užitých metodik laboratoře ČGS v Brně. Možné vlivy organických látek na procesy látkové výměny lze v dané případě zcela zanedbat.

Vzorek B: Obsahy organického uhlíku a síry jsou pod mezí detekce, obsah NEL těsně při hranici stanovitelnosti. Z hlediska možné účasti organické hmoty na procesech sorpce a desorpce platí totéž co pro vzorek 1. Významné jsou zde však obsahy minerálního uhlíku. Lze předpokládat, že při daném TIC 3,39 % by hmotnostní podíl karbonátů (přepočteno na kalcit) představoval kolem 28 %, což se na mechanismu reakcí určitě projeví.

Vzorek C: Obsahy minerálního uhlíku TIC jsou pod mezí detekce. Obsahy S, NEL a zejména organického uhlíku TOC jsou však významné.

Firma Geodrill, s. r. o., vypracovala zrnitostní křivky experimentálních vzorků sedimentů, které spolu s uvedenými chemickými analýzami a mineralogickými hustotami pomáhají získat komplexnější obraz o vlastnostech používaných vzorků.

Laboratorní experimenty, jejich výsledky a diskuse

Pracovní postup

V první fázi řešení úkolu byla zvolena jednoduchá metoda vsádkových reaktorů („batch tests“) k provedení statických sorpcí těžkých kovů. U všech kovů byly zachovány stejné molarity vstupních roztoků. Na jejich přípravu byly použity následující sloučeniny: $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Osm 5 g navážek každého vzorku bylo přelito 20 ml vstupního roztoku různé koncentrace (1 až 8, řazeno vzestupně). Za občasného pro-

Tabulka 1. Silikátové analýzy experimentálních vzorků sedimentů (mol. %)

	bzenecký pískovec	ždánický pískovec	rybniční sediment	A : B = 1 : 1	A : C = 1 : 1	B : C = 1 : 1	A : B : C = 1 : 1 : 1
m %	A	B	C	D	E	F	G
-H ₂ O	0,19	0,46	3,62	0,34	1,87	2,61	1,59
+H ₂ O	0,41	2,95	7,91	1,14	3,28	4,77	3,32
SiO ₂	91,83	55,56	56,37	73,18	76,59	55,47	67,20
TiO ₂	0,16	0,30	0,92	0,19	0,48	0,63	0,49
Al ₂ O ₃	3,60	8,83	14,72	6,46	8,38	11,90	9,17
Fe ₂ O ₃	0,55	1,02	3,24	0,76	1,62	3,63	1,59
FeO	0,20	1,11	1,84	0,71	0,98	0,21	1,13
MnO	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
CaO	0,42	11,06	1,36	5,99	1,15	6,12	4,67
MgO	0,16	4,47	1,41	2,41	0,66	2,90	2,06
K ₂ O	1,27	1,89	2,00	1,58	1,56	1,95	1,69
Na ₂ O	0,69	1,36	1,00	1,03	0,84	1,17	1,03
SO ₃ ²⁻	0,00	stopy	0,51	0,00	0,24	0,30	0,18
S	0,00	stopy	0,10	0,00	0,06	0,07	0,06
CO ₂	0,00	11,67	0,06	5,99	0,00	5,49	4,00
P ₂ O ₅	0,00	0,06	0,16	0,03	0,08	0,11	0,08
OL	0,00	0	4,75	0,00	2,06	2,37	1,38
suma	99,52	100,79	100,01	99,85	99,89	99,74	99,68

Tabulka 2. Primární obsahy Cd, Cr, Cu a Zn (ppm)

	bzenecký pískovec	ždánický pískovec	rybniční sediment	A : B = 1 : 1	A : C = 1 : 1	B : C = 1 : 1	A : B : C = 1 : 1 : 1
ppm	A	B	C	D	E	F	G
Cd	0,00	0,20	1,20	0,10	0,50	0,70	0,40
Cr	20,53	54,74	102,63	47,89	68,42	75,26	61,58
Cu	2,80	8,70	30,30	6,00	14,60	19,70	13,60
Zn	7,00	35,00	145,00	21,00	68,00	92,00	61,00

míchávání byl vzorek ponechán jeden týden v kontaktu s kontaminovaným médiem. Poté se změřilo pH, Eh a T roztoků, které byly dále předány k analýze obsahu daných kovů na AAS do laboratorního pracoviště Sekce věd o Zemi na PřF MU. Výsledná data byla vynesena do grafů závislosti sorpce kovu na tuhou fázi na rovnovážné koncentraci v roztoce. Základní možné procesy v kádinkách probíhající jsem se pokusila namodelovat v geochemickém programu „The Geochemist’s Workbench“.

Výsledky statických sorpcí

Z obrázku 1 v příloze 11 je zřejmé, že karbonáty mají obrovský a zásadní vliv na sorpci, resp. migraci Cu. Geochemické modelování potvrdilo makroskopicky pozorované srážení uhličitanu Cu – malachitu. Silně ovlivňuje rovněž srážení sekundárního uhličitanu Zn (viz obr. 2).

Minerální povrch křemene se v naměřeném rozmezí dosažených pH (od 4 do 7,5) projevil jako velmi špatný sorbent. Ve směsích pak zastával spíš roli „plnidla“, které zefektivovalo vliv jiných sorbentů.

Kadmium se nejlépe poutalo na vzorek C, rybniční sediment bohatý na organické látky. I když organické kysele liny snižují pH a potažmo by měly snižovat i ochotu kationtu Cd²⁺ sorbovat, jejich komplexotvorné vlastnosti zřejmě pro sorpci kationtů negativně snížení pH zčásti vyvažují.

Výsledná sorpční kapacita Cd, Cu a Zn směsných vzorků je dána poměrem, ve kterém jsou namíchány. Křivky směsných vzorků jsou „umístěny“ mezi křivkami pro základní vzorky (A, B, C), ze kterých pocházejí. Jinak je tomu u Cr, který nejlépe vázaly právě směsi (vzorek G a F), kde dochází patrně k součtu efektivních vlastností vzorků základních.

Závěry

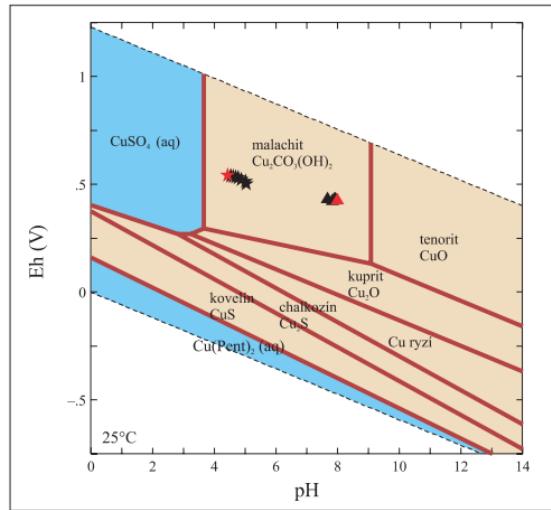
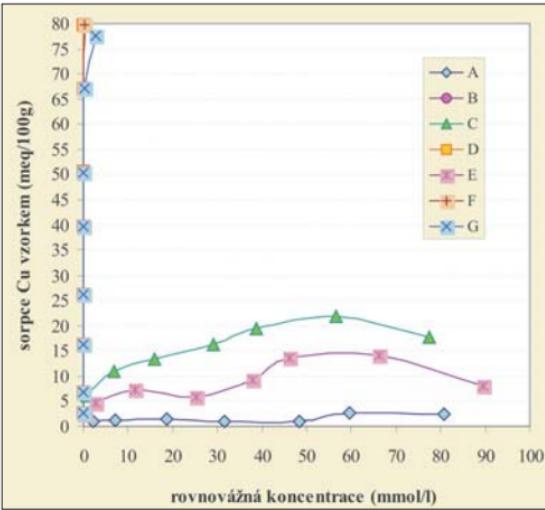
- Osud Cu v ŽP je velmi významně určován přítomností nebo absencí karbonátů. Ochotně s nimi reaguje i při nižších koncentracích a sráží se v malachit. Tato skutečnost byla pozorována i makroskopicky při laboratorních experimentech a potvrzena geochemickým modelováním. Karbonáty by měly být velmi účinným nástrojem k odstranění Cu z kontaminovaných vod.
- Zinek má ke karbonátům rovněž poměrně silnou afinitu a při vysokých koncentracích se sráží $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. S rostoucím obsahem jiných složek v sedimentu je ale celková vazba na horninové prostředí oslabována.
- Kadmium se nejlépe vázalo na rybniční sediment s vysokým obsahem organických látek. Karbonátový vzorek B dosáhl sorpční kapacity pouze kolem 10 meq/100 g.
- Křemíty písek je prakticky inertní a žádný ze zkoumaných kovů ve větším množství nesorbuje. Ve směsích působí jako „plnidlo“ oslabující funkci aktivních sorbentů.

- U statických sorpcí Cu, Cd i Zn zaujímají sorpční křivky pro dvousložkové směsné vzorky (D, E, F) vždy prostor mezi křivkami základních vzorků (A, B, C), ze kterých jsou smíchány.
- U Cr vykazuje nejúčinnější sorpci vzorek smíchaný ze všech základních materiálů (G) spolu se vzorkem F ($\text{B} : \text{C} = 1 : 1$). Projevuje se zde patrně synergický efekt všech sorbentů. Jejich bližší určení je ale obtížné, nemluvě o probíhajících reakcích. Karbonáty nemají na srážení sekundárních minerálů Cr přímý vliv, nicméně ovlivňují pH.
- Vzorek rybničního sedimentu (C) dosáhl u všech kovů, vyjma Cr, podobné sorpční kapacity.

Další grafy a podrobnější údaje jsou uvedeny v dílčí zprávě za rok 2005 k úkolu ČGS č. 3310. Za přidělené prostředky a dobré pracovní podmínky České geologické službě děkuji.

Obrázky jsou v příloze 11

1 | 2



1. Sorpční izotermy pro Cu na všechny zkoumané vzorky sedimentů. 2. Graf převažující stability pro systém ve vzorku B8 (červený trojúhelník) statické sorpce Cu. Uvažována je reakce s přítomným množstvím karbonátů. Hvězdičky vyznačují pH a Eh vstupních roztoků s Cu a trojúhelníčky pH a Eh v roztocích po statické sorpci na vzorek B. Je zřejmé, že se nacházíme v poli převládající stability malachitu, což vysvětluje strmost křivek „sorpčních izoterm“ pro Cu jak na vzorek B, tak na všechny vzorky, kde je sediment B zastoupen (D, F, G).

K článku H. Müllerové na str. 117