

Bartłomiej Grzesik¹, Zdzisław Adamczyk², Andrzej Harat³

ZNAMIONA PROCESÓW KWAŚNEGO DRENAŻU W WARSTWACH KONSTRUKCYJNYCH NAWIERZCHNI DROGOWYCH ZAWIERAJĄCYCH KRUSZYWA NATURALNE

Wprowadzenie

Kruszywa naturalne stanowią podstawowy składnik mieszanek mineralno-asfaltowych (ok. 95% wag.). W produkcji mieszanek mineralno-asfaltowych przeznaczonych do warstwy ścieralnej, z uwagi na jej szczególną rolę w konstrukcji drogowej, stosuje się najlepszej jakości kruszywa łamane wytwarzane z surowców skalnych o wysokich parametrach mechanicznych. Zaliczają się do nich głównie kruszywa ze skał magmowych (bazalt, gabbro) oraz metamorficznych (amfibolit, serpentynit), rzadziej osadowych (dolomit, szarogłaz). Zauważono, że kruszywa z niektórych skał cechuje pewna niejednorodność ziaren w zakresie barwy, a liczebność populacji tych ziaren, zwykle w granicach kilkunastu procent, ma związek z intensywnością występowania brunatnych wykwitów na powierzchni warstw ścieralnych. Jednocześnie badania petrograficzne tych ziaren wykluczyły hipotezę, według której mogły one być zanieczyszczeniem obcym w postaci żużla pohutniczego. W kilku przypadkach stwierdzono ponad wszelką wątpliwość, że obecność zjawiska miała związek z powstaniem lokalnych uszkodzeń nawierzchni, stąd też za główny cel programu badań przyjęto rozpoznanie przyczyn i mechanizmów powstawania wykwitów.

1. Obserwacje terenowe

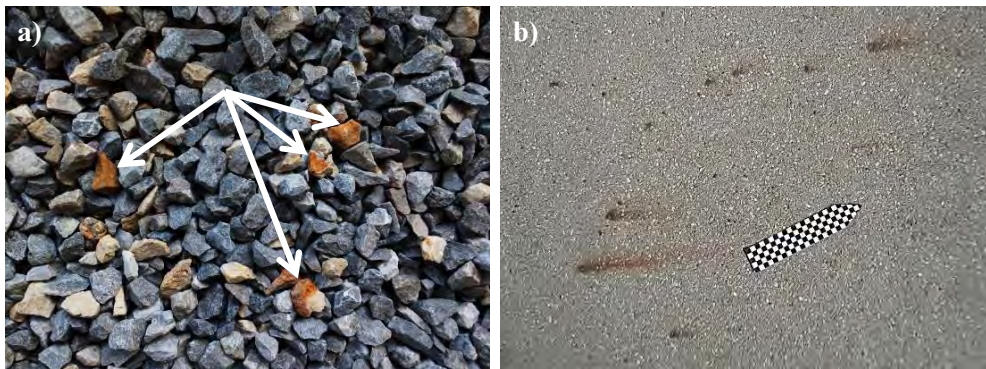
Zróznicowanie barwy ziaren kruszywa było obserwowane na pryzmach kruszyw naturalnych składowanych na wytwórniach mieszanek mineralno-asfaltowych

¹ Politechnika Śląska w Gliwicach, Wydział Budownictwa, ul. Akademicka 2A, 44-100 Gliwice, e-mail: bartlomiej.grzesik@polsl.pl

² Politechnika Śląska w Gliwicach, Wydział Budownictwa, ul. Akademicka 2A, 44-100 Gliwice, e-mail: zdzislaw.adamczyk@polsl.pl

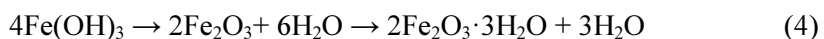
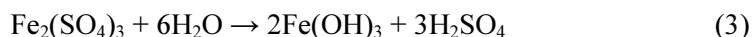
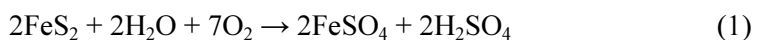
³ Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, Wydział Inżynierii Materiałów, Budownictwa i Środowiska, ul. Willowa 2, 43-300 Bielsko-Biała, e-mail: aharat@ath.bielsko.pl

(rys. 1a). Ponadto niektóre z zaobserwowanych ziaren stanowiły źródło brunatnych nacieków na otaczające je inne ziarna kruszywa o barwie typowej dla danej skały, co wskazuje na ich ponadprzeciętną aktywność chemiczną. Stwierdzono również, że w przypadku nawierzchni wykwitły formują się w ciągu kilku tygodni od momentu wykonania warstwy, a ich powstawanie należy wiązać z bezpośrednim oddziaływaniem czynników hipergenicznych na niektóre ziarna kruszywa (rys. 1b). W ciągu kilku kolejnych lat zjawisko to prowadzi do zniszczenia ziarna stanowiącego ognisko wykwitów, co z kolei może inicjować lokalne uszkodzenia nawierzchni. Bezpośrednie oddziaływanie ruchu na warstwę ścieralną ma w tym procesie znaczenie drugorzędne. Można się spodziewać, że procesy, w wyniku których powstają wykwitły, będą miały również miejsce w dolnych, niezwiązanych, dostępnych dla wody warstwach konstrukcji nawierzchni (podbudowy), do budowy których stosuje się mieszanki mineralne wyprodukowane z surowca skalnego.

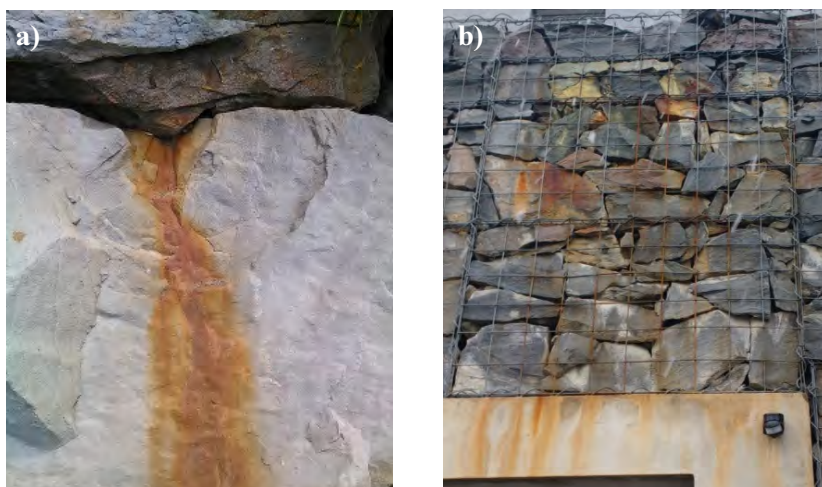


Rys. 1. Ziarna kruszywa dolomitowego 8/11 o intensywnie brunatnopomarańczowej barwie na tle ziaren o typowej szarej (a) oraz fragment powierzchni warstwy ścieralnej z betonu asfaltowego, w którym zastosowano to kruszywo (b)

Charakterystyczna brunatna barwa niektórych ziaren kruszywa oraz zdolność tych ziaren (jak wykazały badania eksperymentalne) do tworzenia wykwitów wskazuje na związki z kwaśnym drenażem skał (ang. Acid Rock Drainage - ARD), zjawiskiem geochemicznym zachodzącym w skałach zasobnych w minerały z grupy siarczków, szczególnie żelaza. Pod wpływem działania wody i tlenu atmosferycznego następuje rozkład siarczków i w jego konsekwencji stopniowe zakwaszanie drenujących je wód przez będący produktem rozkładu roztwór kwasu siarkowego. Przebieg typowej dla kwaśnego drenażu skał reakcji rozkładu siarczków żelaza (pirytu) przedstawia się w sposób następujący [1]:



Proces ten do momentu całkowitego rozkładu dostępnych dla wody i tlenu siarczków ma charakter dodatniego sprzężenia zwrotnego, a drenująca skałę woda, zakwaszana do poziomu pH 2÷4, skuteczniej łąguje kolejne składniki mineralne skał, w tym zawierające metale [2, 3]. Obecność zjawiska kwaśnego drenażu skał jest manifestowana charakterystyczną czerwono-brunatną barwą wytrącanego osadu (rys. 2a). Zgodnie z przytoczonymi reakcjami (1)-(4), wytrącane zostają czerwono-brunatne $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i Fe_2O_3 , mogą również powstawać wtórne minerały, takie jak brunatny goethyt $\text{FeO}(\text{OH})$ lub mieszanki minerałów, jak np. limonit $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.



Rys. 2. Znamiona kwaśnego drenażu skał: a) w złożu piaskowca magurskiego, b) w elewacyjnej ścianie gabionowej wypełnionej szarogłazem i łupkiem (b)

Opisywane zjawisko geochemiczne, z punktu widzenia wszelkich szeroko stosowanych w budownictwie wyrobów budowlanych pochodzenia skalnego, jest niepożądane. Zarówno od kruszyw naturalnych, jak i innych kamiennych materiałów budowlanych, do których zaliczyć można wyroby brukowe, okładzinowe, kamień murowy czy kamień do robót hydrotechnicznych, oczekuje się stabilności chemicznej. Podatność tego typu wyrobów budowlanych na jakikolwiek rodzaj wietrzenia jest niebezpieczna, szczególnie w kontekście trwałości konstrukcji zagrożonej zmianami objętości użytych w niej materiałów (rys. 2b). Naturalnie, złoża skał kruszczonośnych nie są surowcem do produkcji wyrobów budowlanych, a obecność minerałów, takich jak siarczki żelaza, w kruszywie i innych wyrobach wynika z niejednorodności surowca skalnego, którego eksploatowane partie mogą incydentalnie zawierać ich większe skupienia.

2. Badania laboratoryjne

W ramach realizowanego w latach 2010-2015 programu badawczego wykonano badania mineralogiczne i eksperymentalne wybranych ziaren kruszyw wypreparo-

wanych z warstw ściernalnych, jak również pochodzących ze składowisk wytwórni mieszanek mineralno-asfaltowych.

2.1. Program badań

W celu realizacji zamierzonych badań mineralogicznych z próbek ziaren kruszyw wykonano preparaty mikroskopowe do badań w świetle przechodzącym (płytki cienkie) i odbitym (zglądy). Obserwacji mikroskopowych w świetle przechodzącym osadów uzyskanych w wyniku eksperymentu dokonywano bezpośrednio na szalkach. Badania te wykonano na mikroskopach polaryzacyjnych Axioskop i Axioflan firmy ZEISS.

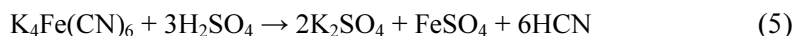
Skład chemiczny składników mineralnych ziaren kruszyw i osadów określano za pomocą mikroskopu skaningowego ze zmienną próżnią SEM SU3500 firmy Hitachi, współpracującego ze spektrometrem promieniowania X z dyspersją energii EDS UltraDry firmy Thermo Scientific NORAN System 7. Obserwacje w mikroskopie elektronowym wykorzystano również w celu rozpoznania morfologii kryształów. Mikroanalizę rentgenowską wykonano przy następujących parametrach: napięcie przyspieszające - 15 keV, odległość robocza (WD) - 10 mm, ciśnienie - 30 Pa, próżnia - zmienna. Badania prowadzono w mikroobszarach na ich naturalnej powierzchni lub na zglądzie.

Badania eksperymentalne polegały na prowokowaniu przemian chemicznych składników mineralnych kruszyw do tworzenia osadów podobnych do obserwowanych na nawierzchniach. W tym celu ziarna wybranych kruszyw umieszczono na szalkach Petriego i poddawano czasowemu działaniu wody destylowanej, tj. do momentu jej naturalnej ewaporacji w warunkach pokojowych ($22 \div 25^\circ\text{C}$). Cykle te powtarzano kilkakrotnie do czasu uformowania się na szalkach ewaporatów.

2.2. Wybrane wyniki badań

Badania potwierdziły, że składniki mineralne ziaren o zabarwieniu brunatnym biorą udział w przemianach prowadzących do powstawania minerałów wtórnych, w tym charakterystycznych dla procesu kwaśnego drenażu skał. Skład mineralny osadów pozyskanych w drodze eksperymentu z ziaren różnych kruszyw pobranych z ognisk wykwitów na nawierzchniach był odmienny, w niektórych przypadkach bardzo złożony. Na szczególną uwagę zasługują prezentowane wyniki dla osadu uzyskanego z ziarna dolomitowego (tab. 1). Zwraca uwagę fakt, że pomimo sterylnych warunków eksperymentu ziarno dolomitu zawierało niespotykane w składzie tej skały sód i potas. Głębsza analiza tego przypadku pozwoliła ustalić źródło K i Na, którym była sól stosowana podczas zimowego utrzymania nawierzchni, a która miała bezpośrednią styczność z badanym ziarnem. Zasadniczym składnikiem soli drogowej jest NaCl, jednak zawiera ona także przeciwzbylający dodatek w postaci żelazocyjanku potasu $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Polarne sole na powierzchni ziarna dolomitu nie zostały rozpuszczone w czterochloroetylenie (niepolarnym rozpuszczalniku organicznym) zastosowanym do wypreparowania ziarna z mieszanki mineralno-

-asfaltowej i weszły w reakcje z ługowanymi przez wodę destylowaną naturalnymi składnikami mineralnymi ziarna. Z reakcji żelazocyjanku potasu z kwasem siarkowym (powstałym przy rozkładzie pirytu) powstaje m.in. arkanit i siarczan żelaza(II), zgodnie z reakcją [4]:



Pierwszy został zaobserwowany w osadach, drugi przechodził w wodorotlenek żelaza(III) oraz uwodnione siarczany żelaza(III). W efekcie, poza spodziewanymi uwodnionymi siarczanami i wodorotlenkiem żelaza, w osadzie zaobserwowano także uwodnione siarczany sodu (mirabilit) oraz potasu i magnezu (pikromeryt).

Na podstawie analogicznych badań osadów potwierdzono mobilność także innych pierwiastków, w tym metali, takich jak: miedź, nikiel, cynk, ołów. Były one ługowane przez wodę głównie z siarczków obecnych w ziarnach kruszywa naturalnego, a więc według mechanizmów typowych dla kwaśnego drenażu skał.

TABELA 1

Skład chemiczny mikroobszarów (SEM EDS) osadu pochodzącego z kruszywa dolomitowego (w % wag.). Objasnienia: G - gips, K - kornelit, M - mirabilit, P - pikromeryt, Pc - paracoqumbit, E - epsomit, W - wodorotlenek żelaza(III)

Punkt pomiarowy	Składnik chemiczny							Składniki mineralne							
	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Suma	G	K/Pc	J	M	P	E	W	Suma
(1)pt1	1,53	2,29	30,97	0,00	0,00	65,22	100,00	3,53	0,00	0,00	0,00	0,00	95,70	0,77	100,00
(1)pt2	3,89	32,04	3,83	0,93	0,35	58,96	100,00	71,58	5,21	2,57	3,51	0,00	17,13	0,00	100,00
(1)pt3	1,44	3,55	25,68	4,14	1,27	63,93	100,00	5,61	2,52	0,00	11,08	2,82	77,97	0,00	100,00
(2)pt1	6,43	3,11	24,75	0,89	0,00	64,82	100,00	5,07	11,62	0,00	2,44	0,00	80,86	0,00	100,00
(2)pt2	16,38	3,19	24,12	1,30	0,00	55,00	100,00	5,38	0,71	0,00	3,72	0,00	81,41	8,78	100,00
(2)pt3	0,00	3,44	27,60	2,99	0,55	65,42	100,00	5,32	0,00	0,00	7,84	1,21	85,63	0,00	100,00
(2)pt4	0,00	3,34	27,92	2,74	0,51	65,49	100,00	5,17	0,00	0,00	7,17	1,12	86,54	0,00	100,00
(2)pt5	1,16	37,07	2,02	0,44	0,00	59,32	100,00	85,95	2,98	0,00	1,72	0,00	9,36	0,00	100,00
(2)pt6	2,18	36,38	2,08	0,00	0,00	59,37	100,00	84,70	5,61	0,00	0,00	0,00	9,70	0,00	100,00
(3)pt1	39,52	4,83	10,44	3,75	0,45	41,01	100,00	9,81	10,32	3,03	12,86	0,00	42,44	21,55	100,00
(4)pt1	21,11	2,86	19,54	1,78	0,00	54,71	100,00	5,05	11,96	0,00	5,31	0,00	69,06	8,61	100,00
(4)pt2	15,97	4,81	18,48	3,14	0,00	57,61	100,00	8,38	12,45	0,00	9,26	0,00	64,51	5,40	100,00
(5)pt1	0,00	3,33	30,18	0,63	0,00	65,86	100,00	5,14	0,00	0,00	1,65	0,00	93,21	0,00	100,00
(5)pt2	1,39	35,45	3,46	0,00	0,00	59,70	100,00	80,71	3,52	0,00	0,00	0,00	15,77	0,00	100,00
(5)pt3	1,00	35,40	3,51	0,42	0,00	59,67	100,00	80,00	2,50	0,00	1,61	0,00	15,89	0,00	100,00
(6)pt1	17,18	3,53	20,82	3,02	1,11	54,34	100,00	6,12	0,00	6,32	8,83	0,00	72,23	6,49	100,00
(7)pt1	19,15	5,61	18,74	2,10	0,00	54,40	100,00	9,99	8,17	0,00	6,31	0,00	66,83	8,70	100,00
(7)pt2	21,04	4,49	20,50	1,56	0,00	52,41	100,00	7,93	3,91	0,00	4,67	0,00	72,54	10,96	100,00
(7)pt3	17,65	4,44	18,93	2,04	0,00	56,93	100,00	7,82	13,17	0,00	6,08	0,00	66,69	6,24	100,00

Podsumowanie

Stosowanym obecnie w drogownictwie kruszywom stawia się bardzo restrykcyjne wymagania w zakresie ich właściwości geometrycznych, fizycznych i mechanicznych. Zgodnie z normą PN-EN 13043, ocena chemicznych właściwości kruszyw do mieszanek mineralno-asfaltowych sprowadza się jedynie do oznaczenia zawartości zanieczyszczeń grubych (wg PN-EN 1744-1) oraz składu petrograficznego (wg PN-EN 932-3). W przypadku tego ostatniego nie obowiązują obecnie żadne kryteria ograniczające stosowanie kruszywa ze względu na obecność w nim minerałów mogących łatwo ulegać wietrzeniu, takich jak np. piryt. Tymczasem, podobnie jak ma to miejsce w kwaśnym drenażu skał, kruszywo zasobne w te minerały ulega pod wpływem czynników hipergenicznych przeobrażeniom, w wyniku których traci swoje pierwotne właściwości mechaniczne. Równocześnie dochodzi do migracji uwalnianego w tym procesie żelaza, jak również innych metali. W kontekście nawierzchni drogowych zjawisku temu sprzyjają czynniki hipergeniczne, takie jak kwaśny odczyn wód opadowych czy stosowanie soli podczas zimowego utrzymania dróg.

Literatura

- [1] Gabzdyl W., *Geologia ogólna*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1998.
- [2] Dołęgowska S., Mığaszewski Z.M., *Problemy remediacji kwaśnych wód kopalnianych w nieczynnych kamieniołomach „Podwiśniówka” i „Wiśniówka Mała” koło Kielc*, Materiały konferencyjne, X Sympozjum z cyklu Pierwiastki Śladowe w Środowisku, Koszalin-Mielno, 11-14 maja 2008.
- [3] Fiori M., Granitzio F., Grillo S.M., *Preliminary results on heavy metals content in soils and water in an area with unexplored epithermal porphyry occurrences*, Proceedings, 7th International Mine Water Association Congress, Ustron 2000, 127-136.
- [4] Durrant P.J., Durrant B., *Zarys współczesnej chemii nieorganicznej*, PWN, Warszawa 1965.

Streszczenie

W niektórych kruszywach stosowanych do produkcji mieszanek mineralno-asfaltowych ujawniono przeobrażenia mineralne charakterystyczne dla procesów kwaśnego drenażu. W ich przebiegu zaobserwowano ługowanie głównie żelaza z minerałów pierwotnych skał stanowiących surowiec do produkcji kruszyw. Przeprowadzone badania mineralogiczne pozwoliły na stwierdzenie obecności w kruszywach także innych, mało odpornych na wietrzenie, minerałów stanowiących potencjalne źródła metali, takich jak: nikiel, miedź, cynk i ołów. Ujawnienie mechanizmu ługowania metali z kruszyw stosowanych w drogownictwie, pomimo swej niewielkiej intensywności, wskazuje na potrzebę dokładniejszego rozpoznania ich składu mineralnego, szczególnie w przypadkach przeznaczania ich do masywnych, niezwiązanych, potencjalnie dostępnych dla wody warstw takich jak podbudowy drogowe.

Słowa kluczowe: kwaśny drenaż, kruszywa, mieszanka mineralno-asfaltowa

Symptoms of acid drainage processes in pavement construction layers containing natural aggregates

Abstract

In some aggregates used to produce asphalt mixes there were revealed mineral transformations which are typical for acid drainage processes. The main process which was observed in the course of these changes was iron leaching from primary minerals of rocks which are the raw material for production of aggregates. Mineralogical studies allowed also to determine the presence of other, less resistant to weathering, primary minerals which are potential sources of metals such as nickel, copper, zinc and lead. Disclosure of the mechanism of leaching of metals from aggregates used in road construction, in spite of its low intensity, indicates the necessity of more accurate diagnosis of their mineral composition. It is particularly important in case of using them in massive, unbounded layers, potentially available for water, such as base courses.

Keywords: acid drainage, aggregates, mineral-asphalt mixture