



Szacowanie opóźnienia migracji rtęci w gruntach piaszczystych z okolic Krakowa na podstawie testów statycznych

Beata Kłojzy-Karczmarczyk

*Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią
Polskiej Akademii Nauk*

1. Wstęp

Wieloletnie badania gruntów wokół intensywnie uczęszczanych tras samochodowych pozwalają sądzić, że zawartość rtęci w obszarach związanych z eksploatacją dróg o dużym natężeniu ruchu bardzo powoli wzrasta (Kłojzy-Karczmarczyk & Mazurek 2005; Xinwei Lu i in. 2009; Kłojzy-Karczmarczyk 2011; 2013). Obserwowana zawartość rtęci w przypowierzchniowych warstwach gruntu w otoczeniu dróg może wynikać zarówno z oddziaływania źródeł punktowych, jak też liniowych (m.in. spływy zanieczyszczonych wód opadowych, emisja spalin). Dane literaturowe pokazują, że zanieczyszczenia związane ze ścieraniem się nawierzchni dróg oraz zużywaniem części samochodowych docierają na odległość do kilku metrów (Czerniak & Poszyler-Adamska 2009). Pomierzone zawartości rtęci mogą wynikać ponadto z oddziaływania innych źródeł zanieczyszczeń antropogenicznych lub mogą być efektem naturalnej zmienności zawartości tego pierwiastka w ośrodku gruntowym.

Określenie podatności wód podziemnych na konkretne zanieczyszczenie wynika z prędkości ich migracji przez strefę aeracji oraz miąższości tej strefy. Zatem istotnym elementem prognozowania migracji zanieczyszczeń z powierzchni terenu do warstw wodonośnych jest ocena prędkości migracji substancji zanieczyszczającej z rozpoznaniem wielkości opóźnienia ruchu względem średniej szybkości przepływu.

Opóźnienie jest parametrem istotnym dla kształtowania jakości gleb, gruntów i utworów strefy aeracji czy saturacji pod wpływem wprowadzanych zanieczyszczeń z powietrza, wód czy ścieków, a także migracji zanieczyszczeń ze składowisk odpadów czy innych ognisk.

Celem badań prezentowanych w pracy jest ocena wielkości opóźnienia migracji rtęci w gruntach pobranych z okolic Krakowa, różniących się składem granulometrycznym, a tym samym mineralnym. Obecność minerałów ilastych, zawartość materii organicznej oraz tlenków i wodorotlenków metali uważa się za najważniejsze elementy gruntu pozwalające na sorpcję metali w środowisku (m.in. Choma-Moryl & Rinke 2005; Małecki i in. 2006; Kyzioł-Komosińska & Kukułka 2008).

2. Znaczenie opóźnienia migracji zanieczyszczeń

Zgodnie z klasyfikacją podaną przez E. Osmędę-Ernst oraz S. Witczaka (1991), zbiorniki wód podziemnych słabo zagrożone to takie, dla których średni czas migracji pionowej wody z powierzchni terenu wynosi ponad 25 lat. Podatność wód zbiorników na zanieczyszczenie rtęcią wynika z rzeczywistego czasu przesączania wody z powierzchni terenu do warstwy wodonośnej, obecności różnych form analizowanego pierwiastka oraz wartości opóźnienia jego migracji w środowisku strefy aeracji. Rozkład zanieczyszczeń w kompleksie gruntowo-wodnym uwarunkowany jest szeregiem procesów prowadzących do zmniejszenia ruchliwości i rozpuszczalności pierwiastków (procesy sorpcji i wymiany jonowej, wytrącanie związków nierozpuszczalnych) oraz procesów sprzyjających uruchamianiu pierwiastków (desorpcja, rozpuszczalność) (m.in. Witczak & Adamczyk 1994; Macioszczyk & Dobrzyński 2002; Małecki i in. 2006; Kyzioł-Komosińska & Kukułka 2008). Efektem sorpcji substancji przez materiał warstwy wodonośnej czy dyfuzyjnego przenikania substancji do porowatej matrycy skalnej w skałach o podwójnej porowatości może być opóźnienie migracji (Zuber & Motyka 1994). W obszarze wysokich stężeń składników dominują zjawiska rozpuszczania i wytrącania substancji (Deutsch 1997).

Czas przesączania pionowego dla znacznika konserwatywnego (nieulegającego opóźnieniu) w utworach o charakterze porowym uzależniony jest głównie od wielkości konwekcyjnego przenoszenia i przyjmuje wartość wynikającą bezpośrednio z prędkości przesączania wód przez

strefę aeracji. Natomiast czas przemieszczania w ośrodku hydrogeologicznym zanieczyszczenia ulegającego opóźnieniu (w tym przypadku rtęci) wynika dodatkowo z wielkości opóźnienia ruchu substancji względem średniej prędkości przepływu wód. Opóźnienie migracji wyrażane jest współczynnikiem opóźnienia (retardacji) R , a związane jest głównie z procesami sorpcji. Brak jest w literaturze wystarczających wyników badań dotyczących parametrów migracji rtęci w środowisku gruntowo-wodnym. Analizowane dane literaturowe (Roszak 1990; Witczak & Adamczyk 1994; Macioszczyk & Dobrzyński 2002; Małecki i in. 2006) wskazują na dużą rozpiętość współczynnika opóźnienia migracji rtęci R w granicach od kilku do ponad 100 (w odniesieniu do prędkości migracji znacznika konserwatywnego). W pracy J.J. Małeckiego i in. (2006) podawane stałe podziału pozwalają na szacowanie wielkości opóźnienia rtęci na poziomie od kilkudziesięciu dla piasków (sorpcja duża) do około 1000 dla glin (sorpcja bardzo duża). Inne prace publikowane podają wartości współczynnika opóźnienia R dla rtęci w piaskach na poziomie powyżej 100 (sorpcja bardzo duża) (Witczak & Adamczyk 1994; Macioszczyk & Dobrzyński 2002). Opóźnienie objawia się R -krotnie wolniejszym ruchem substancji ulegającej temu zjawisku względem średniej szybkości ruchu wody podziemnej. Sorpcja i wymiana jonowa stanowią istotny bufor czasowy na granicy przemieszczających się zanieczyszczeń (Małecki i in. 2006; Piekarski 2009).

Gleby, grunty, utwory wodonośne zarówno w strefie aeracji jak i saturacji mają zdolność sorbowania różnych związków i substancji chemicznych, w tym rtęci, rozpuszczonych w wodach podziemnych. Zjawisko sorpcji powoduje zmianę stężenia substancji chemicznych związanych z fazą stałą i ciekłą w wyniku międzyfazowego transferu masy. Zależność między stężeniem substancji w roztworze i masą zasorbowaną w odniesieniu do masy sorbenta wyrażana jest przez współczynnik (stałą) podziału K . Rozdział zanieczyszczenia między roztworem wodnym a fazą stałą w stanie równowagi określa izoterma sorpcji, mająca postać równania matematycznego opisującego związek między stężeniem substancji w wodzie a odpowiadającym mu stężeniem w fazie stałej. Badania sorpcji pozwalają na szacowanie wielkości opóźnienia konkretnego zanieczyszczenia w gruntach. Do opisu sorpcji metali ciężkich w gruntach najczęściej stosuje się trzy modele: Henry'ego o charakterze liniowym, Freudlicha o charakterze logarytmicznym oraz Langmuira,

który uwzględnia maksymalną pojemność sorpcyjną. Modele sorpcji pomijają specjacje, pH, współzawodnictwo jonów i potencjał redox, dlatego też wyniki tych badań należy traktować orientacyjnie (m.in. Macioszczyk & Dobrzyński 2002; Małecki i in. 2006; Kyzioł-Komosińska & Kukułka 2008; Kiecak i in. 2013). O wyborze izotermy sorpcji decyduje dopasowanie krzywej teoretycznej do danych doświadczalnych, natomiast miarą może być współczynnik dopasowania (determinacji R^2). Liniowa izoterma sorpcji jest typową zależnością dla stosunkowo niedużych stężeń sorbowanych składników w wodzie. (Freeze & Cherry 1979; Schwarzenbach i in. 1993; Witczak & Adamczyk 1994; Malina 1996; 1999; Małecki i in. 2006). W rzeczywistości jednak izoterma sorpcji przyjmuje często charakter nieliniowy, według Freundlicha czy Langmuira (m.in.: Kyzioł i in. 2006; Kyzioł-Komosińska & Kukułka 2008; Piekarski 2009, Kiecak i in. 2013; Piekarski & Dąbrowski 2011; Szala i in. 2013; Wierzbicki 2013). Badania sorpcji rtęci na rudach darniowych wykazały liniowość procesu w odniesieniu do stężenia początkowego roztworu (Bajda i in. 2004).

3. Metodyka badań i przyjęte założenia

W celu określenia możliwości sorbentów do wiązania pierwiastków stosowane są metody prowadzone w warunkach laboratoryjnych oraz w warunkach terenowych. Badania laboratoryjne można podzielić generalnie na dwie grupy (Kleczkowski red. 1999; Małecki i in. 2006; Kyzioł-Komosińska & Kukułka 2008):

- prowadzone w warunkach statycznych kontaktu fazy stałej i roztworu, w układzie zamkniętym (metoda batch),
- prowadzone w warunkach dynamicznych kontaktu fazy stałej i roztworu, w układzie otwartym z możliwością wymiany wody i substancji z otoczeniem (metoda kolumnowa).

Najprostszą metodą badania właściwości sorpcyjnych gruntu względem konkretnego zanieczyszczenia są badania w warunkach statycznych. Badania takie polegają na wytrząsaniu próbki gruntu z roztworem metali przez określony czas, aż do momentu ustalenia się stanu równowagi chemicznej. Doświadczenia wykonane dla różnych stężeń jonów metali umożliwiają wyznaczenie zależności pomiędzy końcowym stęże-

niem jonów w roztworze a masą zasorbowaną przez fazę stałą. W prezentowanej pracy badania sorpcji (adsorpcji) oparto na testach statycznych wykonanych zarówno przy różnym stężeniu początkowym rtęci w roztworach, jak też przy różnych proporcjach objętościowych roztworu do gruntu (L/S).

Analizę sorpcji rtęci przeprowadzono dla utworów piaszczystych, pobranych z okolic Krakowa. Badania zawartości rtęci w próbkach, przeprowadzono z wykorzystaniem spektrometru absorpcji atomowej AMA 254. Badania laboratoryjne przeprowadzono łącznie dla 4 próbek gruntów. próbki X1 oraz X2 pobrano w znaczącej odległości od tras szybkiego ruchu (około 200-300 m), natomiast próbki A3 i A8 pobrano w bezpośrednim otoczeniu południowej obwodnicy Krakowa w miejscach analizowanych we wcześniejszych pracach autora (Kłojzy-Karczmarczyk 2011; 2013). We wszystkich pobranych próbkach stwierdzono zawartość początkową rtęci, a wielkości pomierzone zestawiono w tabeli 1. Pozyskanie prób gruntów, w których nie obserwuje się rtęci okazało się w praktyce zagadnieniem trudnym. próbki X1 oraz X2 wysuszone w temperaturze 105°C, taki zabieg nie doprowadził do usunięcia rtęci z próbki, a zawartość rtęci po suszeniu próbek w tej temperaturze nie uległa znaczącej zmianie.

Testy statyczne wykonano w dwóch proporcjach objętościowych. Stosunek objętości zanieczyszczonej wody dejonizowanej i fazy stałej (L/S) wynosił 10:1 oraz 5:1. W trakcie eksperymentu zastosowano wodę dejonizowaną sztucznie zanieczyszczoną rtęcią o różnych stężeniach (tab. 2). Badania prowadzono w pojemnikach o pojemnościach 200 cm³, a objętość roztworu użyta do eksperymentu to 100 cm³. W celu uzyskania roztworu stabilnego, zanieczyszczonego rtęcią, roztwory zostały zakwaszone stężonym HCl (objętość kwasu solnego odpowiadała pojemności buforowej gruntów). Następnie pojemniki z próbkami zostały szczelnie zamknięte, po czym poddano je wytrząsaniu. Po tym czasie próbki pozostawiono w warunkach statycznych do uzyskania stanu równowagi. Badania przeprowadzono w warunkach pokojowych, w temperaturze 22-24°C.

Masa zasorbowanej przez materiał gruntowy rtęci w trakcie eksperymentu została obliczona ze wzoru opartego na bilansie masy (Małecki i in. 2006):

$$S = (C_0 - C) \times \frac{V}{m_s} \quad (1)$$

gdzie:

S – stężenie równowagowe zasorbowane [mmol/kg],

C_0 – stężenie początkowe [mmol/dm³],

C – stężenie w roztworze po ustalonym stanie równowagi [mmol/dm³],

V – objętość roztworu użytego do oznaczeń [cm³],

m_s – masa sorbenta (materiału warstwy wodonośnej) [g].

Sorpcja Hg dla analizowanego materiału gruntowego została opisana przy pomocy izotermi o charakterze liniowym:

$$S = K_d \times C \quad (2)$$

gdzie:

K_d – stała podziału dla liniowej izotermi sorpcji [dm³/kg].

Na podstawie wyznaczonej stałej podziału zanieczyszczenia pomiędzy sorbentem a roztworem oszacowano współczynnik opóźnienia R , określający wielokrotność opóźnienia migracji składnika ulegającego sorpcji w stosunku do składników o charakterze konserwatywnym. Współczynnik opóźnienia R obliczono zarówno z pominięciem stężenia początkowego rtęci w próbkach gruntu oraz z uwzględnieniem początkowej zawartości rtęci w gruncie S_0 . Gęstość objętościowa szkieletu gruntowego ρ_d oraz porowatość efektywna n_e zostały dobrane na podstawie danych literaturowych (Pazdro & Kozerski 1990) (tab. 1). Współczynnik opóźnienia obliczono ze wzoru (Freeze & Cherry 1979):

$$R = 1 + \frac{\rho_d}{n_e} K_d \quad (3)$$

gdzie:

n_e – porowatość otwarta (porowatość efektywna n_e),

ρ_d – gęstość objętościowa szkieletu gruntowego [kg/dm³],

$K_d = \frac{S}{C}$ (dla wyznaczonej linii trendu; rys. 1, rys. 2).

4. Analiza uzyskanych wyników

Eksperyment prowadzono do czasu ustalenia warunków równowagowych, określonego na 15-18 dni. Grunty przeznaczone do badań różnią się składem granulometrycznym. Analiza granulometryczna (analiza sitowa) wykazała, że próbki X1 oraz A8 można zaliczyć do piasków

drobnych, natomiast próbki X2 oraz A3 można zaliczyć do piasków średnich. Stężenie początkowe Hg w roztworach zastosowanych do badań oraz proporcje objętościowe zastosowanych materiałów podano w tabeli 2.

Tabela 1. Charakterystyka gruntów stosowanych w badaniach laboratoryjnych metodą statyczną

Table 1. Characteristics of the soils used for laboratory tests using batch tests

Numer próbki i głębokość poboru [m p.p.t.]	Rodzaj gruntu (na podstawie analizy sitowej)	Zawartość całkowita Hg początkowa w gruncie S_0 [mg/kg s.m.]	Gęstość objętościowa szkieletu gruntowego ρ_d [kg/dm ³] *	Porowatość efektywna n_e *
X1 (0,4-0,6)	piasek drobny	0,05407	1,70	0,32
X2 (0,4-0,6)	piasek średni	0,01286	1,80	0,32
A8 (0,8-1,0)	piasek drobny	0,03834	1,70	0,32
A3 (0,4-0,6)	piasek średni	0,04294	1,80	0,32

* na podstawie danych literaturowych (Pazdro & Kozerski 1990)

Próbki gruntu X1 oraz X2 wytrząsane były ok. 4 godziny a następnie roztwory poddano analizie na zawartość rtęci po 1, 3, 8 oraz 15 dniach. Czas ustalenia warunków równowagowych przyjęto jako 15 dni (różnica w dwóch kolejnych pomiarach w odniesieniu do stężenia początkowego nie przekraczała 5%). W próbkach tych pomierzono wartości pH na poziomie 7,1-7,9. Natomiast próbki A3 oraz A8 pozostawały w kontakcie z roztworem około 72 godziny (w tym 24 godzin wytrząsania), po czym przeprowadzono pomiary stężenia rtęci po 1, 2, 5, 7, 8, 11, 15 oraz 18 dniach od zakończenia wytrząsania. Za poziom równowagi przyjęto stan, w którym różnica dwóch kolejnych pomiarów nie przekraczała odpowiednio 10% oraz 1% w stosunku do stężenia początkowego. Czas ustalenia warunków równowagowych Hg w roztworze i rtęci zasorbowanej przez fazę stałą wynosił 18 dni. W roztworach tych pomierzono pH na poziomie 8,4-8,6. Sorpcja rtęci zachodzi najsilniej przy pH 7,5-8 (Macioszczyk & Dobrzyński 2002).

Tabela 2. Zestawienie uzyskanych wyników badań sorpcji
Table 2. Listed results of obtained sorption studies

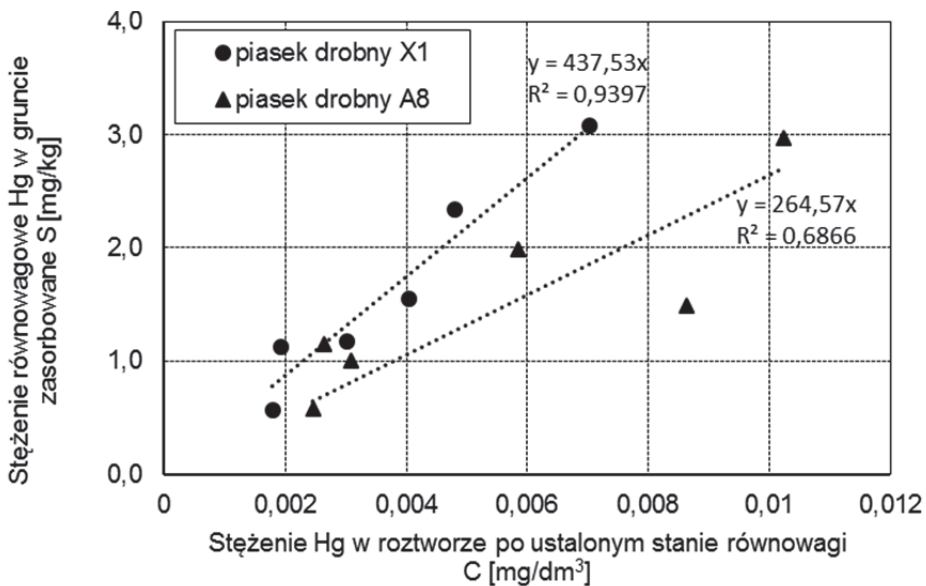
Numer próbki	Stosunek objętości roztworu i fazy stałej L/S	Stężenie początkowe Hg w roztworze C_0 [mmol/dm ³]	Równowagowe stężenie w roztworze Hg C [mmol/dm ³]	Wielkość Hg zasorbowana w trakcie eksperymentu S [mmol/kg]
X1	10:1	0,0005728	0,0000096	0,0056324
	10:1	0,0011895	0,0000240	0,0116551
	10:1	0,0015694	0,0000350	0,0153432
	5:1	0,0005728	0,0000089	0,0028194
	5:1	0,0011895	0,0000150	0,0058724
	5:1	0,0015694	0,0000202	0,0077459
X2	10:1	0,0005728	0,0000090	0,0056379
	10:1	0,0011895	0,0000227	0,0116676
	10:1	0,0015694	0,0000525	0,0151683
	5:1	0,0005728	0,0000079	0,0028244
	5:1	0,0011895	0,0000246	0,0058243
	5:1	0,0015694	0,0000259	0,0077175
A8	10:1	0,0005853	0,0000132	0,0057211
	10:1	0,0010215	0,0000292	0,0099232
	10:1	0,0015295	0,0000510	0,0147844
	5:1	0,0005853	0,0000123	0,0028650
	5:1	0,0010215	0,0000154	0,0050304
	5:1	0,0015295	0,0000430	0,0074326
A3	10:1	0,0005853	0,0000064	0,0057889
	10:1	0,0010215	0,0000304	0,0099113
	10:1	0,0015295	0,0000545	0,0147500
	5:1	0,0005853	0,0000144	0,0028546
	5:1	0,0010215	0,0000302	0,0049566
	5:1	0,0015295	0,0000374	0,0074605

S – obliczono ze wzoru opartego na bilansie masy (Malecki i in. 2006)

Oznaczone w warunkach laboratoryjnych wartości stężeń Hg w roztworach po ustaleniu stanu równowagi oraz obliczoną wielkość sorpcji przez próbki gruntu zestawiono w tabeli 2 na rysunkach 1 i 2. Do opisu sorpcji rtęci w analizowanych gruntach zastosowano model Henry'ego, o charakterze liniowym. Dla liniowej izotermy sorpcji w każdym przypadku uznano dopasowanie, jako wystarczające (współczynnik determinacji R^2 od 0,61 do 0,94). Dopasowanie nieliniowych modeli teore-

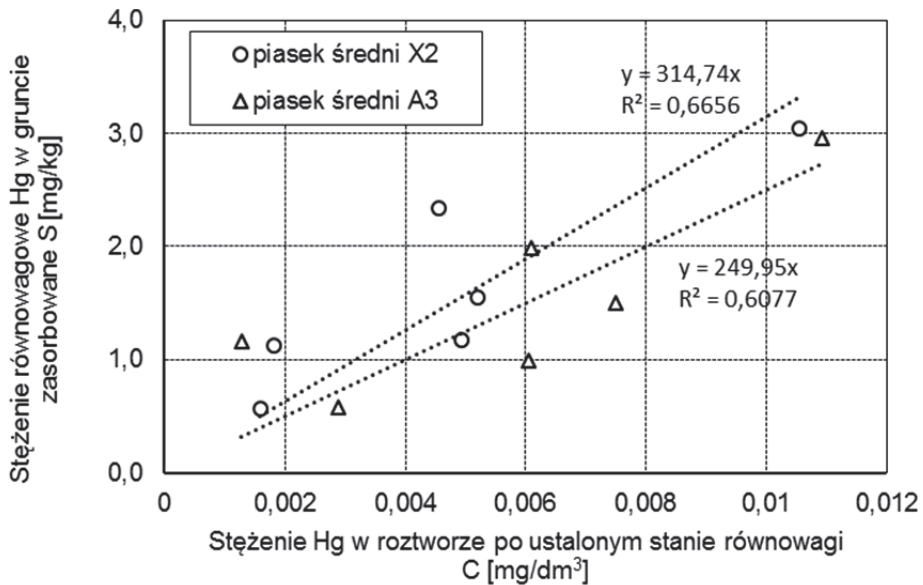
tycznych do danych doświadczalnych nie przyniosło znacząco lepszych rezultatów. Przy zastosowaniu modelu Freundlicha o charakterze logarytmicznym osiągnięto współczynniki determinacji R^2 od 0,41 do 0,88. Do dalszych analiz przyjęto, zatem modele o charakterze liniowym.

Masa zasorbowanej rtęci w trakcie eksperymentu jest wysoka i wielokrotnie przekracza wartości pomierzone w gruntach, jako początkowe S_0 . Obliczone stężenie w gruncie po ustabilizowanym procesie sorpcji osiąga wartości od 0,56 do 3,08 mg/kg (rys. 1 i 2). Jeszcze wyższe wielkości sorpcji rtęci podają materiały publikowane na przykładzie rud darniowych, gdzie sięga ona od 400 do 440 mg/kg (Bajda i in. 2004).



Rys. 1. Izotermy sorpcji rtęci dla piasków drobnych z pominięciem stężenia początkowego w próbkach gruntu

Fig. 1. The sorption isotherms for fine sand excluding primary mercury concentration in the soil samples



Rys. 2. Izotermy sorpcji rtęci dla piasków średnich z pominięciem stężenia początkowego w próbkach gruntu

Fig. 2. The sorption isotherms for medium sands excluding primary mercury concentration in the soil samples

Z powodu braku możliwości pozyskania gruntów o zerowej zawartości rtęci niemożliwe okazało się w warunkach laboratoryjnych badanie procesu sorpcji w całym możliwym zakresie. W obliczeniach opóźnienia rtęci zastosowano dwa schematy obliczeń dla oceny współczynnika opóźnienia R rtęci w gruntach (tab. 3). W pierwszym przypadku pominięte zostało stężenie początkowe w próbkach gruntu ze względu na brak możliwości szacowania udziału formy ulegającej sorpcji w gruntach jeszcze przed rozpoczęciem eksperymentu. Uzyskane w związku z tym wartości współczynnika opóźnienia R dla rtęci w analizowanych gruntach opierają się jedynie na wielkości sorpcji, która miała miejsce w czasie eksperymentu. W drugim przypadku uwzględniono wartości stężenia początkowego rtęci w gruntach S_0 . Założono, że całość rtęci obecnej w gruncie związana jest z procesem sorpcji. W procesie szacowania wielkości sorpcji nie analizowano potencjalnych wielkości wymywania rtęci z gruntów. Wymywalność związków związana może być zarówno z procesami sorpcji, jak też procesami rozpuszczania i niemożliwe jest, na tym etapie, rozdzielenie tych procesów.

Przeprowadzone badania statyczne wykazały, że wielkość opóźnienia migracji rtęci kształtuje się od 1407 do 1782 w przypadku piasków średnich oraz od 1406 do 2387 w przypadku piasków drobnych (tab. 3). Należy zauważyć, że próbka X1 charakteryzuje się zdecydowanie wyższą zawartością frakcji ziarnowych o średnicach $<0,25$ mm w porównaniu z próbką A8. Założenia przyjęte w pracy są zdecydowanym uproszczeniem i mogą odbiegać od warunków rzeczywistych.

Tabela 3. Zestawienie uzyskanych wyników współczynnika opóźnienia R rtęci – liniowa izoterma sorpcji

Table 3. Results of the mercury retardation coefficient R – Henry model

Numer próbki	Współczynnik opóźnienia R Stężenie równowagowe nie uwzględnia stężenia początkowego Hg w gruncie	Współczynnik opóźnienia R Stężenie równowagowe uwzględnia stężenie początkowe Hg w gruncie: S_0 [mg/kg s.m.]
piasek drobny		
X1	2325	2387
A8	1406	1435
piasek średni		
X2	1771	1782
A3	1407	1439

5. Wnioski

Przeprowadzone badania statyczne (metoda batch) i dopasowanie modelu liniowego do uzyskanych wyników dla każdej z prób wykazały, że wielkość opóźnienia rtęci kształtuje się na poziomie 1400-1800 w przypadku piasków średnich oraz 1400-2400 w przypadku piasków drobnych. Nieco wyższa wartość opóźnienia R rtęci w piaskach drobnych może być spowodowana odmiennym składem i większym udziałem ziaren o mniejszej średnicy (Klojzy-Karczmarczyk 2014). Czas ustalenia warunków równowagowych zawartości Hg w roztworze i zasorbowanej przez fazę stałą w analizowanych przypadkach można przyjąć jako 18 dni od czasu zakończenia wytrząsania próbek.

Uzyskany współczynnik opóźnienia R przyjmuje zbliżone wartości bez względu na przyjęty schemat obliczeń. Nie obserwuje się istotnej różnicy w uzyskanych wynikach przy założeniu obliczeń z pominięciem stężenia początkowego oraz przy uwzględnieniu wielkości potencjalnej

sorpcji rtęci, która miała miejsce przed rozpoczęciem eksperymentu. Na podstawie obliczonego R , zgodnie z klasyfikacją intensywności sorpcji wg E. Osmędy-Ernst oraz S. Witczaka (1991) we wszystkich analizowanych przypadkach można określić sorpcję, jako nieograniczoną. Przy takich wartościach parametru można sądzić, że zagrożenie zanieczyszczeniem rtęcią dla wód podziemnych w wyniku migracji z powierzchni terenu jest znikome. Możliwa jest natomiast kumulacja rtęci w przypowierzchniowych warstwach gleby czy gruntu.

Uzyskane wartości odnoszą się do analizowanych próbek i są wyższe od wielkości podawanych w literaturze, gdzie intensywność sorpcji określono jako dużą lub bardzo dużą. Spotykane w literaturze informacje dotyczące intensywności sorpcji różnych zanieczyszczeń są często rozbieżne ze względu na stosowaną metodykę i objęcie badaniami różnych ośrodków skalnych. Ze względu na dużą zmienność składu mineralnego oraz organicznego fazy stałej, parametry migracji powinny być rozpatrywane indywidualnie. W związku z przyjętymi założeniami dla potrzeb eksperymentu i zastosowanymi uproszczeniami uzyskane w pracy wartości należy traktować jako orientacyjne.

Praca została zrealizowana w ramach prac statutowych IGSMiE PAN

Literatura

- Bajda, T., Kłojzy-Karczmarczyk, B., Rzepa, G., Fijał, J., Mazurek, J. (2004). Sorpcja Cu(II), Zn(II) i Hg (II) na naturalnych i modyfikowanych rudach darniowych. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management*, 20(2), 83-98.
- Choma-Moryl, K. & Rinke, M. (2005). Ocena możliwości sorpcyjnych Cd i Pb przez wybrane grunty spoiste z terenu Dolnego Śląska (Polska) w aspekcie ich wykorzystania do uszczelniania składowisk odpadów. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management*, 21(2), 69-82.
- Czerniak, A. & Poszyler-Adamska, A. (2009). Ocena zasięgu migracji pierwiastków śladowych generowanych przez ruch samochodowy metodą pomiarów magnetometrycznych gleb. *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich*, 5/2009, 7-18.
- Deutch, J. (1997). *Groundwater geochemistry. Fundamentals and applications to contamination*. New York: Lewis Publ., Boca Raton.
- Freeze, R.A. & Cherry, J.A. (1979). *Groundwater*. New Jersey: Prentice Hall Inc.

- Kiecak, A., Kret, E., Malina, G. (2013). Ocena opóźnienia migracji TCE w ośrodku porowatym na podstawie testów statystycznych. *Przegląd Geologiczny*, 61(1), 62-66.
- Kleczkowski, A.S. (red.) (1999). *Prędkość migracji zanieczyszczeń przez strefę aeracji na podstawie badań polowych i laboratoryjnych*. Kraków: Wyd. Akademia Górniczo-Hutnicza.
- Klojzy-Karczmarczyk, B. & Mazurek, J. (2005). Rtęć w strefie aeracji otoczenia drogi krajowej 79 na odcinku Chrzanów – Kraków. XII Sympozjum. *Współczesne Problemy Hydrogeologii, tom XII*, 337-344.
- Klojzy-Karczmarczyk, B. (2011). Ocena zagrożenia zanieczyszczeniem rtęcią wód podziemnych w wyniku oddziaływania wybranych odcinków dróg na obszarze centralnej Polski. *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection)*, 13, 1766-1782.
- Klojzy-Karczmarczyk, B. (2013). Analiza wieloletnich badań zawartości rtęci w gruntach z bezpośredniego otoczenia południowej obwodnicy Krakowa. *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection)*, 15, 1053-1069.
- Klojzy-Karczmarczyk B. (2014). Zmienność zawartości rtęci w poszczególnych frakcjach gruntów z otoczenia odcinka obwodnicy Krakowa. *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection)*, 16, 363-375.
- Kyzioł, J., Barba Martín-Sonseca, M.F., Callejas Gómez, P., Szwej, M. (2006). Iły trzeciorzędowe towarzyszące pokładom węgla brunatnych jako tanie sorbenty metali ciężkich. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management*, 22(3), 99-108.
- Kyzioł-Komosińska, J. & Kukułka, L. (2008). *Wykorzystanie kopalni towarzyszących pokładom złóż węgla brunatnych do usuwania metali ciężkich z wód i ścieków*. Zabrze: Prace i Studia, nr 75.
- Macioszczyk, A. & Dobrzyński, D. (2002). *Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.
- Malina, G. (1996). Badania sorpcji węglowodorów ropopochodnych w gruncie piaszczystym strefy aeracji. Stałe podziału dla liniowych izoterm i kinetyka sorpcji. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 12, 507-531.
- Malina, G. (1999). *Biowentylacja (SBV) strefy aeracji zanieczyszczonej substancjami ropopochodnymi*. Częstochowa: Wyd. Politechniki Częstochowskiej.
- Małecki, J.J., Nawalany, M., Witczak, S., Gruszczyński, T. (2006). *Wyznaczenie parametrów migracji zanieczyszczeń w ośrodku porowatym dla potrzeb badań hydrogeologicznych i ochrony środowiska. Poradnik metodyczny*. Warszawa: Uniwersytet Warszawski, Wydział Geologii.

- Osmęda-Ernst, E. & Witczak, S. (1991). Parametry migracji wybranych zanieczyszczeń w wodach podziemnych. *W: Ochrona wód podziemnych w Polsce. Stan i kierunki badań. Publikacje CPBP 04.10., 56*, 201-215.
- Pazdro, Z. & Kozerski, B. (1990). *Hydrogeologia ogólna*. Warszawa: Wyd. Geologiczne.
- Piekarski, J. & Dąbrowski, T. (2011). Analiza uproszczonych równań dynamiki adsorpcji. *Inżynieria Ekologiczna, 24*, 164-173.
- Piekarski, J. (2009). *Numeryczne modelowanie procesu filtracji i sorpcji*. Koszalin: Politechnika Koszalińska.
- Roszak, W. (1990). Sorpcja a proces migracji metali ciężkich w wodach podziemnych. *Zeszyty Naukowe AGH, Sozologia i Sozotechnika, 31*.
- Szala, B., Turek, P., Jeleń, A., Bajda, T. (2013). Synteza i właściwości sorpcyjne organo-zeolitów. *Zeszyty Naukowe. Inżynieria Środowiska/Uniwersytet Zielonogórski, 150*, 5-12.
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Mboden, D. (1993). *Environmental organic chemistry*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Wierzbiński, M. (2013). Changes in the sorption/diffusion kinetics of a coal-methane system caused by different temperatures and pressures. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management, 29(4)*, 155-168.
- Witczak, S. & Adamczyk, A. (1994). *Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania*. Warszawa: Biblioteka Monitoringu Środowiska Tom II.
- Xinwei, Lu, Loretta, Y. Li, Lijun, Wang, Kai, Lei, Jing, Huang, Yuxiang, Zhai (2009). Contamination assessment of mercury and arsenic in roadway dust from Baoji. *Atmospheric Environment, Elsevier, 43(15)*, 2489-2496.
- Zuber, A. & Motyka, J. (1994). Matrix porosity as the most important parameter of fissured rocks for solute transport at large scales. *Journal of Hydrology, 158*, 19-46.

Estimation of Retardation of Mercury Migration in Sandy Soils near Krakow Using Batch Tests

Abstract

An important element in predicting the migration of contaminants from the surface to the aquifers is to assess the speed of migration through the aeration zone. Estimating the average time of water percolation from the surface to the aquifer allows to determine the susceptibility of groundwater to contamination. Long-term research of soils in the impact zone of the southern Krakow ring road indicates the possibility of slow accumulation of mercury in subsur-

face soil horizons or a very slow migration into the horizons. Migration time of conservative contaminants in porous deposits depends mainly on the size of convective migration. Migration time of retarded contamination in a hydrogeological centre (in this case it is mercury) is additionally dependent on the size of sorption, and consequently on the retardation expressed by retardation factor R . The aim of this study was to assess the size of this parameter for the soils sampled near Krakow, and differing in particle size composition. The mercury sorption study was therefore carried out for deposits classified as fine and medium sands. Laboratory tests were conducted for 4 soil samples which indicated initial mercury contamination. Sorption batch tests were carried out in different proportions of the solid phase to the liquid phase. During the experiment, deionized water artificially contaminated with mercury at different concentrations was used. Mercury absorbed by the soil during the experiment was calculated from the formula based on mass balance. Hg sorption for the analysed soil material was described using Henry model, the linear isotherm. The correlation between the concentration of substances in solution and solid phase determines the distribution of the sorbed substance between solution and solid phase. Based on the determined contamination distribution constant between the sorbent and the solution the retardation coefficient R was determined; it defines the retardation multiple of the component undergoing sorption with respect to the components which are conservative in nature. The experiment was conducted taking into account the time to determine equilibrium conditions defined at 15-18 days. The resulting retardation coefficient R accepts a similar values regardless of the adopted course of action. The conducted batch tests indicated that mercury retardation ranges from 1407 to 1782 in the case of medium sands and from 1406 to 2387 in the case of fine sand. On the basis of the calculated R , in accordance with the classification of the sorption intensity by E. Osmęda-Ernst and S. Witczak (1991), sorption may be defined as unlimited. Due to the assumptions for experimental purposes and the applied simplifications, the resulting values should be considered indicative.

Streszczenie

Istotnym elementem prognozowania migracji zanieczyszczeń z powierzchni terenu do warstw wodonośnych jest ocena prędkości migracji przez strefę aeracji. Szacowanie średniego czasu przesączenia wody z powierzchni terenu do warstwy wodonośnej pozwala na określenie podatności wód podziemnych na zanieczyszczenie. Wieloletnie badania gruntów w zasięgu oddziaływania południowej obwodnicy Krakowa wskazują na możliwość powolnej kumulacji rtęci w przypowierzchniowych warstwach gruntu lub też na bardzo powolną migrację w głąb warstw. Czas przemieszczania znacznika konserwatywnego

w utworach o charakterze porowym uzależniony jest głównie od wielkości konwekcyjnego przenoszenia. Natomiast czas przemieszczania w ośrodku hydrogeologicznym zanieczyszczenia ulegającego opóźnieniu (w tym przypadku rtęci) uzależniony jest dodatkowo od wielkości sorpcji, a w konsekwencji opóźnienia migracji wyrażanego współczynnikiem opóźnienia (retardacji) R . Celem badań była ocena wielkości tego parametru dla gruntów pobranych z okolic Krakowa, różniących się składem granulometrycznym. Badania sorpcji rtęci przeprowadzono dla utworów zaklasyfikowanych jako piaski drobne oraz piaski średnie. Badania laboratoryjne przeprowadzono dla 4 próbek gruntów, dla których wykazano początkowe zanieczyszczenie rtęcią. Przeprowadzono testy statyczne sorpcji w różnych proporcjach fazy stałej do fazy ciekłej (testy batch). W trakcie eksperymentu zastosowano wodę dejonizowaną sztucznie zanieczyszczoną rtęcią o różnych stężeniach. Masa zasorbowanej przez materiał gruntowy rtęci w trakcie eksperymentu została obliczona ze wzoru opartego na bilansie masy. Sorpcja Hg dla analizowanego materiału gruntowego została opisana przy pomocy izotermy Henry'ego o charakterze liniowym. Zależność między stężeniem substancji w roztworze i fazie stałej określa podział sorbowanej substancji między roztworem a fazą stałą. Na podstawie wyznaczonej stałej podziału zanieczyszczenia pomiędzy sorbentem a roztworem oszacowano współczynnik opóźnienia R , określający wielokrotność opóźnienia migracji składnika ulegającego sorpcji w stosunku do składników o charakterze konserwatywnym. Eksperyment prowadzono z uwzględnieniem czasu ustalenia warunków równowagowych określonego na 15-18 dni. Uzyskany współczynnik opóźnienia R przyjmuje zbliżone wartości bez względu na przyjęty schemat obliczeń. Przeprowadzone badania statyczne wykazały, że wielkość opóźnienia rtęci kształtuje się od 1407 do 1782 w przypadku piasków średnich oraz od 1406 do 2387 w przypadku piasków drobnych. Na podstawie obliczonego R , zgodnie z klasyfikacją intensywności sorpcji wg E. Osmędy-Ernst oraz S. Witczaka (1991) można określić sorpcję jako nieograniczoną. W związku z przyjętymi założeniami dla potrzeb eksperymentu i zastosowanymi uproszczeniami uzyskane wartości należy traktować jako orientacyjne.

Słowa kluczowe:

rtęć, testy statyczne, współczynnik opóźnienia R , piaski średnie, piaski drobne

Keywords:

mercury, batch test, retardation coefficient R , medium sand, fine sand