

WŁAŚCIWOŚCI TERMODYNAMICZNE MINERAŁÓW Z SZEREGU PIROMORFIT – MIMETYT

Przez ostatnie trzy dekady zostało opracowanych kilka metod unieruchamiania mobilnych jonów As(V) w strukturach względnie trwałych faz mineralnych (Narasaraju et al. 1977; Robins 1990; Twidwell et al. 1999;). Najbardziej obiecującą okazała się metoda strącania As(V) ołowiem do postaci chloroarsenianu ołowiu – mimetytu $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ (Comba 1987; Twidwell et al. 1999; Magalhaes i Sliva 2003). Metoda ta, choć tania i efektywna, wiąże się jednak z koniecznością wprowadzenia do zanieczyszczonego roztworu nadmiaru jonu strącającego jakim jest, równie toksyczny, Pb^{2+} . W 90-tych latach, ubiegłego stulecia została opatentowana metoda przekształcania mobilnych form ołowiu w trudno rozpuszczalnych lortofosforan ołowiu. W metodzie tej piromorfit $Pb_5(PO_4)_3Cl$ jest strącany przez wprowadzanie do zanieczyszczonego ołowiem środowiska, nadmiaru jonów PO_4^{3-} (Ruby et al. 1994; Ma et al. 1995; Cotter-Howels 1996; Cotter-Howels i Caporn 1996; Manecki et al. 2000).

Pomimo, iż roztwory stałe piromorfitu i mimetytu są najbardziej prawdopodobnymi produktami wcześniej opisywanych metod rekultywacyjnych, brak jest jednak jakichkolwiek eksperymentalnych danych na temat ich właściwości termodynamicznych. Jedyna praca podejmująca ten problem (Inegbenebor et al. 1989) błędnie zakłada stałą wartość iloczynu rozpuszczalności $\log K_{SP,298}$ dla wszystkich minerałów z szeregu piromorfit – mimetyt, włącznie z końcowymi członami. Brak dokładnych danych uniemożliwia przeprowadzenie komputerowych obliczeń modelowych i nie pozwala na skuteczne i efektywne stosowanie wspomnianych metod rekultywacyjnych czy też przewidywanie ich długoterminowych rezultatów.

Celem przedstawianych badań było eksperymentalne wyznaczenie własności termodynamicznych minerałów z szeregu piromorfit – mimetyt, poznanie wpływu podstawień anionowych na ich trwałość w warunkach hipergenicznych oraz poznanie parametrów termodynamicznych determinujących ich rozpuszczanie. Uzupełnienie wiedzy z tego zakresu pozwoliło na zoptymalizowanie procesów neutralizacji zanieczyszczeń gleb i ścieków jonami Pb^{2+} i AsO_4^{3-} . Kolejnym aspektem prezentowanych badań było wskazanie termodynamicznych przyczyn powstawania stałych roztworów piromorfitu i mimetytu zarówno w naturalnych warunkach w

strefie utleniania złóż jak i podczas jednoczesnego stosowania metod rekultywacyjnych opartych na strącaniu tych minerałów.

Do przeprowadzenia badań zastosowano metodę eksperymentalną polegającą na rozpuszczaniu badanych minerałów w roztworach wodnych w różnych temperaturach. Metoda ta jest powszechnie stosowana i konkurencyjna do alternatywnej techniki oznaczania własności termodynamicznych pomiarami kalorymetrycznymi (Baron i Palmer 1996; Perkins i Palmer 1999). Zastosowana w niniejszej pracy metoda rozpuszczania, choć żmudna i pracochłonna, dała w efekcie bardzo dokładne wyniki i pozwoliła na wnikliwą i daleko idącą termodynamiczną interpretację przebiegu zjawisk.

Eksperymentalnie wyznaczono entalpię tworzenia ΔH_f° , energię swobodną Gibbsa tworzenia ΔG oraz entropię tworzenia S_f° badanych faz w warunkach standardowych. Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów opisano również termodynamikę procesu rozpuszczania faz z szeregu piromorfit – mimetyt i wyznaczono zmianę entalpii, entropii i energii swobodnej Gibbsa poszczególnych reakcji rozpuszczania. Powstały zbiór danych termodynamicznych jest pierwszym tego typu, kompletnym zbiorem dla minerałów z opisywanego szeregu. Ze względu na sposób przygotowania użytych do eksperymentów faz syntetycznych oraz na zastosowany w eksperymentach przedział temperaturowy 5°C-65°C, uzyskane dane mają szczególne zastosowanie dla procesów, którym podlegają minerały w warunkach hipergenicznych.

Podobnie jak końcowe człony szeregu: piromorfit i mimetyt (Nriagu 1974; Comba 1979; Bajda et al. 2005; Bajda et al. 2006; Manecki 2006), ich roztwory stałe okazały się charakteryzować w zakresie temperatur od 5°C do 65°C niezwykle niskimi wartościami iloczynów rozpuszczalności. Wartości te rosną wraz ze wzrostem temperatury, a rozpuszczanie wszystkich badanych minerałów jest procesem endotermicznym i towarzyszy mu wzrost entalpii. Reakcja rozpuszczania pochłania tym więcej ciepła im więcej jonów arsenianowych znajduje się w strukturze minerału. Podczas procesu rozpuszczania minerałów z szeregu piromorfit – mimetyt następuje spadek entropii układu związany z uporządkowaniem struktury cząstek rozpuszczalnika wokół jonów substancji rozpuszczanej. Spadek ten jest tym mniejszy im więcej jonów AsO_4^{3-} podstawionych jest za PO_4^{3-} . Jest to konsekwencją różnic pomiędzy wielkościami podstawiających się jonów. Różnice te są też bezpośrednią przyczyną zmienności $\log K_{SP}$ w szeregu. Im większa ilość AsO_4^{3-} w strukturze minerału, tym większa jego stała rozpuszczalności. Wyniki przeprowadzonych eksperymentów podważają proponowaną przez Inegbenebor (1989) tezę o niezmienności wartości iloczynu rozpuszczalności $K_{SP,298}$ wśród minerałów z szeregu piromorfit – mimetyt.

Uzyskane w wyniku przeprowadzonych eksperymentów dane umożliwiają modelowanie i symulację komputerową przewidujące m. in. 1) czy minerał z szeregu piromorfit – mimetyt wykryje się z roztworu o znanym składzie chemicznym; 2) jaki będzie skład chemiczny ewentualnie wytrąconej fazy; 3) jakie będą stężenia jonów Pb^{2+} , PO_4^{3-} oraz AsO_4^{3-} w roztworze równowagowym, 4) jak zmieni się trwałość badanych faz w

środowisku ze zmianą temperatury. Wiedza ta ma szczególne znaczenie z punktu widzenia współczesnych metod oczyszczania ścieków i gleb z kontaminacji jonami Pb^{2+} i AsO_4^{3-} .

Literatura:

1. Bajda T., Manecki M., Szmit E., Flis J., 2006. Thermodynamic stability of mimetite $Pb_{10}(AsO_4)Cl_2$ at 5-35°C. *Min. Pol. Spec. Papers*, 28: 16-18
2. Bajda T., Szmit E., Manecki M., Sikora M., 2005. Solubility of mimetite $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ at $20\pm 1^\circ C$ and pH from 2,0 to 12,0. *Pol. Tow. Min. Prace Spec.*, 25: 35-38
3. Baron D., Palmer C.D., 1996. Solubility of jarosite at 4-35°C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 2: 185-195
4. Comba P.G., 1987. Removal of arsenic from process and wastewater solutions. M.Sc. Thesis, Montana College of Mineral Science and Technology, Butte, Montana.
5. Cotter-Howells J., 1996. Lead phosphate formation in soils. *Environ. Pollut.*, 93: 9-16
6. Cotter-Howells J., Caporn S., 1996. Remediation of contaminated land by formation of heavy metal phosphates. *Appl. Geoch.*, 11: 335-342
7. Inegbenebor A.I., Thomas J.H., Williams P.A., 1989. The chemical stability of mimetite and distribution coefficients for pyromorphite - mimetite solid-solutions. *Mineral. Mag.*, 53: 363-371
8. Ma Q.I., Logan T.J., Traina S.J., 1995. Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rocks. *Environ. Sci. Technol.* 29: 1118-1126
9. MAGALHÃES M.C.F., Sliva, M.C.M., 2003. Stability of lead(II) arsenates. *Monat. fur Chem.* 134: 735-743
10. Manecki M., 2006. Thermodynamic stability of pyromorphite $Pb_5(PO_4)_3Cl$ at 6, 22 and 45°C. *Geol. Soc. Am. Abstracts with Programs*, 38, 7: 168
11. Manecki M., Maurice P.A., Traina S.J., 2000. Uptake of aqueous Pb by Cl^- , F^- , and OH^- apatites: Mineralogic evidence for nucleation mechanisms. *Am. Min.*, 85: 932-942
12. Narasaraju T.S.B., Rao K.K., Rai U.S., Kapoor B.K., 1977. Preparation, characterization and solubility of arsenic hydroxyapatite. *Indian J. Chem.* 15A: 1014-1015
13. Nriagu J.O., 1974: Lead orthophosphates IV. Formation and stability in the environment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37: 367-377
14. Perkins R.B., Palmer C.D., 1998. Solubility of ettringite $(Ca_6[Al(OH)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 26H_2O)$ at 5-75°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 13/14: 1969-1980

15. Robins R.G., 1990. The stability and solubility of ferric arsenate: An Update. In: EPD Congress '90, D.R. Gaskell (Eds.), TMS, Warrendale, PA, 93-104.
16. Ruby, M.V., Davis, A., Nicholson, A., 1994. In situ formation of lead phosphates in soil as a method to immobilize lead. Environ. Sci. Technol., 28: 646-654
17. Twidwell L.G., McCloskey J., Miranda P., Gale M., 1999. Technologies and potential technologies for removing arsenic from process and mine wastewater. Proceedings, Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, Warrendale, PA, USA, 1715-1726