

## Rozprawa doktorska

## MECHANIZMY POWSTAWANIA PIROMORFITÓW W OBECNOŚCI CERUSYTU

Monika Kwaśniak-Kominek

**Streszczenie**

Zanieczyszczenie środowiska metalami ciężkimi, zwłaszcza ołowiem, jest jednym z poważniejszych problemów ostatnich dekad. Od wielu lat uwaga szerokiej rzeszy naukowców skupiona jest na neutralizacji najbardziej niebezpiecznej, jonowej formy ołowiu  $Pb^{2+}$ . Pierwiastek ten w środowisku najczęściej występuje zaadsorbowany na różnych fazach lub też w postaci minerałów, takich jak galena  $PbS$ , cerusyt  $PbCO_3$  lub anglezyt  $PbSO_4$ . Minerale te w wyniku wierzzenia ulegają rozpuszczeniu przez co ołów dostaje się do środowiska jako najbardziej niebezpieczna, jonowa forma.

Celem badań było precyzyjne określenie mechanizmów powstawania trwałych minerałów ołowiu – piromorfitów w reakcji rozpuszczania cerusytu  $PbCO_3$  oraz wyjaśnienie zależności i czynników jakie wpływają zarówno na przebieg jak i na produkty reakcji. Analizie poddano wpływ obecności jonów chlorkowych i węglanowych, pH, temperaturę oraz stężenia poszczególnych jonów. W niniejszej pracy skoncentrowano się na eksperymentalnych badaniach podstawowych z zakresu mineralogii środowiska, przeprowadzonych w różnych układach składników chemicznych, w szerokim zakresie pH i temperatury. Zastosowano metody analityczne roztworów i ciała stałego oraz modelowanie komputerowe pozwalające na mikroskopową interpretację zjawisk towarzyszących przemianom węglanów ołowiu w postaci cerusytu w fosforany ołowiu.

Jednoznacznie stwierdzono, że w obecności roztworów zawierających jony fosforanowe cerusyt ulega przekształcaniu w fosforany ołowiu, głównie piromorfit  $Pb_5(PO_4)_3Cl$  i hydroksyl piromorfit  $Pb_5(PO_4)_3OH$ . Reakcja zachodzi na drodze mechanizmu jednoczesnego rozpuszczania i krystalizacji. Proces przeobrażenia cerusytu w piromorfit jest silnie zależny od pH. W warunkach  $pH < 5$  pojawiają się piromorfit i hydroksylpiromorfit. Dla  $pH 5-7$  krystalizować mogą  $Pb_3(PO_4)_2$  i  $PbHPO_4$  oraz piromorfity. Powyżej  $pH = 7$  krystalizują wyłącznie piromorfity. Warunki panujące na powierzchni rozpuszczającego się cerusytu (na froncie reakcji) są odmienne do tych panujących w całym roztworze, dzięki czemu mogą powstawać również fazy, które nie wykryłyby ze sproszkowanego cerusytu lub jonów ołowiu w roztworze. Po raz pierwszy stwierdzono, że w reakcji cerusyt-piromorfit pojawia się prekursor  $Pb_3(PO_4)_2$  który z czasem przekształca się w hydroksylpiromorfit.

Bardzo istotnym, nowym wynikiem badań jest wykazanie, iż w obecności jonów chlorkowych reakcja w całym eksperymentalnym zakresie pH prowadzi do powstania piromorfitu  $Pb_5(PO_4)Cl$ . Zgodnie z postawioną tezą doktoratu, wynika to z istotnej różnicy w trwałości (m.in. rozpuszczalności). Oznacza to również, że wbrew wielu dotychczasowych publikacji środowiskowe znaczenie hydroksylowej odmiany piromorfitu  $Pb_5(PO_4)OH$  jest minimalne. Powszechna obecność jonów chlorkowych w wodzie deszczowej, roztworach glebowych oraz

naturalnych i odpadowych wodach powierzchniowych sprawia, że powstawanie  $Pb_5(PO_4)OH$  jest mało prawdopodobne.

Zjawiska, których przyczyny wyjaśniono po raz pierwszy na przykładzie minerałów ołowiu są uniwersalne a zaproponowana interpretacja ma zastosowanie do innych układów w przyrodzie i technice. Po raz pierwszy określono również wpływ jonów węglanowych i chlorkowych na mechanizm reakcji, jej szybkość oraz powstawanie nowych faz mineralnych. Ten aspekt był przedmiotem kontrowersji i stanowi gorący temat badawczy w literaturze ze względu na istotny wpływ na optymalizację technologii neutralizacji zanieczyszczeń ołowiem w środowisku.

Zaobserwowane mechanizmy i zjawiska krystalizacji piromorfitu mają niezwykle istotne konsekwencje środowiskowe. Powstawanie drobnokrystalicznych faz na powierzchni rozpuszczającego się minerału, które nie pokrywają szczelnie powierzchni cerusytu, umożliwia zachodzenie reakcji do momentu, aż cały kryształ cerusytu ulegnie rozpuszczeniu. Przeprowadzone badania rzucają nowe światło na trwałość minerałów ołowiu w środowisku zwłaszcza w kontekście szeroko stosowanej metody immobilizacji skażeń ołowiem z użyciem nawozów fosforanowych. W glebie, gdzie oprócz jonów  $Pb^{2+}$  znajdują się również łatwo rozpuszczalne minerały ołowiowe (np., cerusyt) oraz związki chloru i węglanów, może dochodzić do sytuacji, że oprócz trwałego piromorfitu krystalizować będą inne fazy o znacznie większej rozpuszczalności a tym samym mniejszej trwałości. Ma to olbrzymie znaczenie dla efektywności metod unieszkodliwiania skażeń metalami ciężkimi. Konieczne jest wykonanie dalszych kompleksowych badań nad trwałością termodynamiczną zaobserwowanych faz ołowiowych dla optymalizacji metod usuwania ołowiu ze środowiska.

Co więcej, zaobserwowano obecność podstawień jonów węglanowych w strukturze hydroksyl piromorfitu  $Pb_5(PO_4)OH$ . Jednocześnie stwierdzono, iż podstawienia węglanów w strukturze odmiany chlorkowej (piromorfitu  $Pb_5(PO_4)Cl$ ) nie występują lub są pomijalnie małe. Rzuca to nowe światło na dotychczasową wiedzę na temat możliwości podstawień tych jonów w strukturze apatytów ołowiowych oraz na ich rolę środowiskową. Podstawienia jonów węglanowych zazwyczaj obniżają trwałość (podnoszą rozpuszczalność) apatytów. Dlatego bardzo korzystnym dla efektywności procedur remediacyjnych jest fakt, że taki proces nie zachodzi w przypadku immobilizacji ołowiu na drodze transformacji faz rozpuszczalnych w trwałą piromorfit.

Słowa kluczowe: piromorfit, cerusyt, hydroksylpiromorfit, immobilizacja skażeń, ołów, mechanizm rozpuszczania-krystalizacji