

ROZPRAWA DOKTORSKA

Agnieszka Bańkowska

Zastosowanie kalcytu do immobilizacji fosforu w osadach dennych jezior

Promotor:

dr hab. inż. Zbigniew Popek, prof. SGGW



Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej
Państwowy Instytut Badawczy
Warszawa 2014

Streszczenie

W pracy badano możliwość wykorzystania kalcytu w dezaktywacji fosforu w osadach dennych jezior, przy aplikacji tego minerału bezpośrednio do osadów metodą wymuszonej, kontrolowanej resuspensji.

W pracy sformułowano dwie hipotezy: 1) kalcyt może zapewniać efektywną i długotrwałą immobilizację fosforu w osadach dennych, 2) efektywność i trwałość immobilizacji fosforu z zastosowaniem kalcytu zależą od właściwości materiału kalcytowego oraz warunków biogeochemicznych w osadach. Hipotezy badawcze weryfikowano na przykładzie osadów dennych płytkiego, eutroficznego Jeziora Zdwońskiego. Celem pracy była ogólna ocena możliwości zastosowania kalcytu w dezaktywacji fosforu w osadach, a w szczególności: 1) identyfikacja mechanizmów wiązania fosforu przez kalcyt w osadach dennych; 2) rozpoznanie efektywności i trwałości immobilizacji fosforu z kalcytem przy aplikacji tego minerału do osadów; 3) określenie wpływu warunków tlenowych i obecności makrobezkręgowców na wymienione wyżej aspekty oddziaływania kalcytu; 4) porównanie kalcytu z innymi preparatami wykorzystywanymi w rekultywacji wód, z uwzględnieniem skuteczności i trwałości immobilizacji; 5) rozpoznanie dynamiki fosforu w osadach dennych Jeziora Zdwońskiego i przydatności kalcytu w rekultywacji tego zbiornika.

Osady Jeziora Zdwońskiego to utwory organiczne typu gytia. W osadach tych badano oddziaływanie kalcytu w dwóch postaciach: rozdrobnionej skały wapiennej (kamień wapienny, $SSA = 1,76 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $d_{50} = 11 \text{ }\mu\text{m}$) i strącanego węglanu wapnia (precypitat, $SSA = 37,50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $d_{50} = 0,08 \text{ }\mu\text{m}$). Ich działanie porównywano z preparatami referencyjnymi stosowanymi w rekultywacji jezior: chlorkiem żelaza (FeCl_3) i gliną bentonitową modyfikowaną lantanem.

Badania ujęte w niniejszej pracy obejmowały część terenową i doświadczalną. W części terenowej wykonano badania osadów dennych Jeziora Zdwońskiego (6 terminów w latach 2012–2013 na 4 stanowiskach zbiornika), obejmujące analizy geochemiczne dotyczące zawartości fosforu i czynników determinujących jego dynamikę oraz warunków istotnych dla potencjalnego zastosowania kalcytu. W części doświadczalnej przeprowadzono badania typu „batch” oraz eksperyment inkubacyjny. W 10 doświadczeniach „batch” badano mechanizm wiązania fosforu przez kalcyt oraz jego skuteczność w usuwaniu fosforu, zależnie od postaci kalcytu (kamień wapienny i precypitat), jego dawki ($0\text{--}44 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$), wyjściowego stężenia fosforanów ($SRP_0 = 0,35; 3,50; 28,5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) i właściwości roztworu (syntetyczny roztwór modelowy i woda śródosadowa Jeziora Zdwońskiego, wysyczone względem kalcytu). Eksperyment inkubacyjny przeprowadzono w osadach dennych Jeziora Zdwońskiego. Badano wydajność wiązania fosforu przez kalcyt na etapie jego aplikacji do osadów w czasie resuspensji oraz późniejszą trwałość immobilizacji w okresie 103–105 dni inkubacji, a także sposób wiązania, zależnie od zastosowanej postaci kalcytu (kamień wapienny i precypitat),

jego dawki (1500–6000 i 250–1500 g·m⁻² odpowiednio dla kamienia wapiennego i precypitatu), warunków tlenowych (deficyt tlenowy i natlenienie) oraz obecności makrobezkręgowców bentosowych z rodziny *Tubificidae* (w zagęszczeniu 2500 os.·m⁻²).

Wykazano, że w warunkach panujących w osadach Jeziora Zdworskiego wiązanie fosforu przez kalcyt następuje w drodze adsorpcji, której towarzyszą procesy strącania, obejmujące ko-precypitację i/lub strącanie fosforanów wapnia. Na etapie resuspensji i aplikacji kalcytu do osadów wiązanie odbywa się poprzez adsorpcję, a w osadach zachodzi złożony mechanizm immobilizacji, obejmujący dalszą adsorpcję i strącanie z wapniem. Wiązanie fosforu przez strącanie z wapniem ma większe znaczenie w przypadku kamienia wapiennego niż precypitatu i sprzyjają mu warunki deficytu tlenowego.

Wydajność kalcytu w usuwaniu fosforu była niższa niż preparatów odniesienia. Efektywność badanych materiałów można uporządkować następująco: chlorek żelaza > modyfikowany bentonit > precypitat > kamień wapienny. W warunkach doświadczenia inkubacyjnego, spośród zastosowanych dawek kalcytu, jedynie wysoka dawka precypitatu (1500 g·m⁻²) spowodowała związanie większości fosforu wydzielonego z osadów w czasie resuspensji.

Nie stwierdzono, by zróżnicowane warunki tlenowe oraz obecność makrozoobentosu wpływały na trwałość wiązania fosforu z kalcytem w osadach, choć objawy rozpuszczania minerału odnotowano niezależnie od wariantu inkubacji. Po aplikacji obydwu materiałów kalcytowych w okresie 103–105 dni obserwowano stałą retencję lub nasiloną sorpcję fosforu przez osady, a także znaczną redukcję stężenia fosforanów w wodzie śródosadowej (45–94%), podczas gdy w przypadku preparatów odniesienia trwałość immobilizacji była niższa.

Osady Jeziora Zdworskiego cechuje wysoka zawartość fosforanów w wodzie śródosadowej (0,102–16 mg PO₄·dm⁻³), a frakcja NH₄Cl-P stanowi 14–25% ogólnej ilości fosforu. Dynamikę tej puli fosforu determinują ogólna ilość fosforu i żelaza w osadach, pH i stężenie azotanów w wodzie śródosadowej oraz pH wody jeziornej. Warunki w osadach są okresowo niekorzystne dla immobilizacji fosforu z żelazem i/lub glinem. Z uwagi na powyższe oraz ze względu na stan równowagi lub wysycenia względem kalcytu i fosforanów wapnia w osadach, zastosowanie kalcytu jest celowe: czynniki te sprzyjają stabilności kalcytu i wiązaniu fosforu z wapniem.

Ogólna ocena możliwości wykorzystania kalcytu w immobilizacji fosforu w osadach dennych wskazuje, że efekty takiego zabiegu będą ściśle zależne od postaci minerału oraz warunków panujących w osadach danego zbiornika. W związku z wysokimi stężeniami fosforanów, jakich można spodziewać się w czasie resuspensji, w tym także w Jeziorze Zdworskim, jedynie zastosowanie precypitatów może być wystarczająco skuteczne. Kamień wapienny może być materiałem uzupełniającym, z uwagi na jego właściwości sprzyjające procesom strącania. Wykorzystanie kalcytu stanowi potencjalnie korzystną alternatywę w zbiornikach, w których trwałość działania związków glinu czy żelaza może być ograniczona, a więc na przykład w Jeziorze Zdworskim.