Wpływ pH na ługowanie zwiercin łupkowych roztworami wodnymi

Katarzyna Piszcz-Karaś, Justyna Łuczak, Jan Hupka

Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, katpiszcz@gmail.com

Streszczenie

Zwierciny wytworzone podczas poszukiwania węglowodorów w formacjach łupkowych mogą zawierać metale ciężkie i radionuklidy. Mając na uwadze zagospodarowanie zwiercin, wykonano badanie ich ługowania metodą statyczną, stosując roztwory wodne o różnych pH regulowanych HNO_3 i KOH. Charakterystykę chemiczną zwiercin z otworu z Basenu Bałtyckiego przeprowadzono metodą rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej, natomiast efektywność ługowania pierwiastków głównych Ca, Mg, Na, Ba, K oraz śladowych Zn, Cu, Cr, Ni, Fe, Pb, Mn, Co w funkcji pH metodą spektrometrii absorpcji atomowej. Stwierdzono, że wyciągi wodne po ługowaniu zwiercin łupkowych zawierały śladowe ilości soli metali potencjalnie niebezpiecznych dla środowiska. W przypadku Cu wyługowanie wynosiło około 0,9% mas. dla pH w zakresie 3–6 (~5 mg/kg). Ługowanie się wybranych składników ze zwiercin łupkowych wykorzystano jako parametr oceny środowiskowej i przedyskutowano w kontekście klasyfikacji i dopuszczania odpadów do deponowania na składowiskach danego typu.

Wprowadzenie

Osadowe formacje łupkowe składają się głównie z nieorganicznych składników, w tym minerałów ilastych (illit, montmorylonity, kaolinit, chloryt, biotyt, mika), niewęglanowych minerałów klastycznych lub okruchowych (kwarc, skaleń, ortoklaz, plagioklaz itp.), a także minerałów węglanowych (dolomit, kalcyt). Obok składników o charakterze nieorganicznym skały łupkowe zawierają także kerogen, czyli mieszaninę substancji organicznych, z której w warunkach wysokiego ciśnienia i temperatury powstają ropa naftowa i gaz ziemny (Durand 1980, Chermak and Schreiber 2014). Zawartość minerałów kruchych, w tym frakcji klastycznych i węglanowych oraz minerałów plastycznych, jest istotnym kryterium oceny potencjału gazotwórczego złóż. Skład mineralny formacji łupkowej determinuje także sposób stymulacji hydraulicznej skały oraz tworzenie rozgałęzionej sieci spękań korzystnych dla wydobycia gazu. Wysoka zawartość iłów plastycznych, przy niskiej zawartości minerałów kruchych, skutkuje odkształceniem dna otworu, dostarczając niewielu szczelin (Zou et al. 2010, 2013). Z kolei w łupkach o wysokiej zawartości kwarcu i składników węglanowych powstają drobne siatki pęknięć, umożliwiające przepływ gazu od matrycy do odwiertu. Formacje łupkowe o wysokiej zawartości kwarcu i niskiej zawartości iłów charakteryzują się zazwyczaj wysokim modułem Younga i niskim współczynnikiem Poissona. Czyni je to bardziej kruchymi i bardziej podatnymi na tworzenie naturalnych spękań, a tym samym odpowiednimi do stymulacji hydraulicznej (Jaeger et al. 2009).

Ilościowa relacja między zawartością minerałów ilastych, klastycznych i węglanowych zależy od środowiska sedymentacyjnego powstawania skał łupkowych. Zaobserwowano, że złoża łupków pochodzenia morskiego charakteryzują się zwykle wyższą zawartością minerałów kruchych w porównaniu do łupków będących produktami sedymentacji osadów

http://dx.doi.org/10.5277/lupek1709

jeziornych i rzecznych (Aydemir 2011). Ponadto, minerały zawarte w skałach, na skutek działania odpowiedniego ciśnienia i temperatury, mogą ulegać dalszym przemianom strukturalnym. Można je porównać do facji metamorficznej, czyli powstawania zespołu minerałów, o właściwościach litologicznych charakterystycznych dla danych warunków ciśnienia i temperatury, panujących w danym interwale (Brodie i Rutter 1985). Zanik minerału lub pojawienie się innego wskazuje na przejście do innej facji, tym samym jest wskaźnikiem ewolucji metamorficznej konkretnej jednostki. Ma to znaczenie z ekonomicznego punktu widzenia, gdyż przemiany metamorficzne mogą dostarczać przesłanek do występowania złóż węglowodorów (Bucher i Grapes 2011). Poszukiwanie korelacji między składem mineralnym a chemizmem skały w danych warunkach ciśnienia i temperatury ułatwiają trójskładnikowe diagramy facjalne. Jednym z nich jest diagram ACF (gdzie: A – [Al_2O_3] - [Na_2O] - [K_2O]), C – [$CaO_{całkowity}$], F – [$FeO_{całkowity}$] + [MgO]) przedstawiający udziały wskazanych tlenków w danym zespole mineralnym, w szczególności bogatych w glin, wapń, magnez i żelazo na drugim stopniu utlenienia. Nie można natomiast w sposób bezpośredni przedstawić minerałów zawierających sód i potas, ponieważ występują powszechnie we wszystkich typach skał, przede wszystkim w skaleniach, mikach, piroksenach i amfibolach (Brodie i Rutter 1985).

Do komercyjnego wydobycia gazu wybiera się zazwyczaj złoża, w których zawartość kruchych minerałów wynosi ponad 40%, a minerałów ilastych jest niższa niż 30% (Zou et al. 2010). Średnia zawartość kwarcu w łupkowych formacjach gazonośnych w USA wynosi 28–50%, zawartość węglanów 4–16%, przy jednoczesnej całkowitej zawartości kruchych składników mineralnych na poziomie średnio od 46 do 60% (Aydemir 2011, Hammes i Frébourg 2012, Bai et al. 2012, Dix et al. 2010). W tabeli 1 zebrano i porównano zawartości składników skałotwórczych, a także niektóre właściwości charakterystyczne dla wybranych geologicznych formacji łupkowych znajdujących się na terenie USA, Kanady i Polski.

Tabela 1. Charakterystyka mineralogiczno-chemiczna wybranych pokładów łupkowych

Formacja	Całkowity wegiel organiczny (%)	Skład mineralny [% mas.]	Skład pierwiastkowy	Lit.
Barnett Shale (USA)	2,0–7,0	ilaste: (20–25/50) illit, smektyt, kaolinit klastyczne: (35–50) kwarc (40), skalenie (7), plagioklazy (5) węglanowe (0–30) kalcyt, dolomit, syderyt inne: piryt (2–6)	Sr, F, Ba, As, B, Br, U, Ag, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, U, V, Zn, Th, ^{226}Ra, ^{228}Ra	(Aydemir 2011), (Orth et al. 1986)
Fayetteville Shale (USA)	2,0–9,8	ilaste: chloryt (< 5), illit (20–25) klastyczne: kwarc (40–50) węglanowe: kalcyt (5–10), dolomit (5–10)	Fe, Mg, Al, K, Fe, Cr, Th, Zr, Co, Ti	(Bai et al. 2012), (Kidder et al. 2003)
Haynesville Shale (USA)	0,5–4,0	ilaste: (25–35): illit, kaolinit, chloryt (25–35) klastyczne (34): kwarc, skalenie, dolomit, plagioklazy węglanowe: kalcyt (5–30), dolomit, dolomit	Fe, Mg, Al, K, Cr, Zr, V, Co, Ni, U, S	(Hammes i Frébourg 2012), (Dix et al. 2010)
Marcellus Shale (USA)	3,0–12,0	ilaste: (10–35) illit, smektyt, biotyt, montmorylonit klastyczne (20–60): kwarc, muskowit, skalenie (0–4), miki (5–13) węglanowe (3–50) Inne:, piryt (5–13), todorokit	Ti, Na, Li, Ba Sr, Cs Cr, Mn, Mg, Al, Fe, ^{238}U	(Harrell et al. 1991), (Onuoha et al. 2011)

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Formacja	Całkowity wegiel organiczny (%)	Skład mineralny [% mas.]	Skład pierwiastkowy	Lit.
Woodford Shale (USA)	1,0–14,0	ilaste: illit (13–40), kaolinit (1–5), chloryt (0–5) klastyczne: kwarc (30–60), skalenie (2–10), glaukonit, plagioklazy (1–4) węglanowe (6–28): kalcyt (5–11), dolomit (0–9) inne: piryt (0–20), apatyt	Fe, Mg, Al, K, Cr, Pb, Bi, Ti, Cu, Zn, Co, V, Mo, U, S	(Comer 1991), (Landis 1962), (Harris 2013)
Pierre Shale (Canada)	1,0–6,0	ilaste: smektyt (20), illit (6), kaolinit (11) klastyczne: kwarc (43), ortoklazy (2), plagioklazy (7) węglanowe: kalcyt (2), syderyt (2) inne: piryt (1)	Fe, Mg, Al, K, Cr, Ti, V, Co, Cu, Pb, Zn, As,	(Metwally i Chesnokov 2012), (Rader i Grimaldi 1961)
New Albany (USA)	> 1,0–13,0	ilaste: illit, kaolinit klastyczne: kwarc, skalenie, glaukonit węglanowe: dolomit inne: piryt, fosforyt	Fe, P, F, U, Cu, Pb, Zn, Ni, Cd, Co, Mn, Mo, V, Sb, Se	(Ettensohn i Barron 1981), (Ripley et al. 1990), (Tuttle et al. 2009)
Basen bałtycki	1,0–6,0	ilaste: 30–48/80 klastyczne: 25–63	Ca, K, Na, Mg, Zr, Ti, Fe, Mn, Cr, Al, V, B, F	(EIA 2013, Marcinkowski i Mycielska-Dowgiałło 2013)
Polska średnio	3,9	ilaste: 30–40 klastyczne: kwarc 40–80		

*) Apatyt – $Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$
Biotyt – $K (Mg, Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH, F)_2$
Kalcyt – $CaCO_3$
Chloryt – $(Mg, Fe)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot (Mg, Fe)_3(OH)_6$
Dolomit – $(CaMg)(CO_3)_2$
Skaleń ($KAlSi_3O_8$ – $NaAlSi_3O_8$ – $CaAl_2Si_2O_8$)
Glaukonit $(K, Na)(Fe^{3+},Al,Mg)_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)$
Illit – $(K, H_3O)(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$
Kaolinit – $Al_2Si_2O_5(OH)_4$
Montmorylonit ($Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$)
Piryt – Fe_2S
Fosforyt – $Ca_5(PO_4)_3F$
Plagioklaz – $NaAlSi_3O_8$ – $CaAl_2Si_2O_8$
Syderyt – $FeCO_3$

Formacja Barnett na terenie basenu Fort Worth (Texas, USA), będąca przykładem złóż łupkowych innych niż pochodzenia morskiego, charakteryzuje się zawartością iłów na poziomie 20–50%, minerałów klastycznych 35–50%, a frakcji węglanowych do 30%. Dla porównania, morskie złoża Marcellus w basenie Appalachian-Ohio u przedgórza Appalachów (wschodnia Ameryka Północna, USA) mogą zawierać od 20 do nawet 60% minerałów klastycznych, 3–50% frakcji węglanowych, przy niskiej zawartości iłów wynoszącej 10–35% (Ryka i Maliszewska 1991). Badania formacji łupkowych w Polsce, które są głównie pochodzenia morskiego, wykazały że zawartość minerałów kwarconośnych na wybranych obszarach może być korzystnie wysoka (40–80%). Jednakże towarzyszy temu, wysoka zawartość iłów (30–40%), która nie sprzyja skuteczności stymulacji hydraulicznej (EIA 2013).

Potencjał gazonośny danego obszaru określa ogólna zawartość całkowitego węgla organicznego (TOC) oraz dojrzałość termiczna. Ogólna klasyfikacja skał łupkowych jako źródła gazu na podstawie zawartości TOC, wyrażona w procentach masowych matrycy skalnej przedstawia się następująco: < 0,5 brak źródła, 0,5–1,0 wystarczające złoże, 1,0–2,0 dobre, > 2 źródło doskonałe (Zhu et al. 2011). Zawartość TOC w złożach łupkowych przedstawionych

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

w tabeli 1 zawiera się w przedziale od 0,5 do 14%. Przykładowo dla formacji Barnett Shale TOC wynosi średnio 2–6%, z kolei w Marcellus Shale od 2 do10% (Jarvie et al. 2007), z czego średnia wartość dla złóż w USA mieści się w przedziale od 1,3 do 12% (Poprawa 2010). Główne cele stratygraficzne poszukiwań gazu z łupków w Polsce zajmują w przybliżeniu 500 m miąższości złoża od odcinka wczesnosylurskiego (landower), rozpościerającego się od basenu bałtyckiego (TOC = 2–4%), aż do 1000 m w rejonie Podlasia (TOC ~ 6%). Północna część basenu bałtyckiego, ukształtowana na przełomie późnego kambru i tremadoku (wczesny ordowik), charakteryzuje się relatywnie wyższą zawartością TOC dochodzącą nawet do 12% (Poprawa 2010).

Badania zawartości metali zarówno w skałach jak i wodach i osadach powrotnych po szczelinowaniu hydraulicznym wykazały, że bogate w węgiel organiczny osady zawierają często Mo, V, Cu, Zn lub U, prawdopodobnie ze względu na ich rozpowszechnienie w wodzie morskiej (Kiersnowski i Dyrka 2014)(EIA 2013)(Brumsack 2006). Pierwiastki śladowe występujące w formacjach łupkowych można podzielić na 3 główne grupy:

i) syderofilne – mające powinowactwo do żelaza (Cu, Cr, Ni, V);

ii) chalkofilne, czyli wykazujące powinowactwo do siarki (Co, Zn);

iii) litofilne, czyli Na, Mg, Ba łatwo reagujące z tlenem tworząc krzemiany i węglany (Robl et al. 1983).

Pierwiastki można ponadto podzielić na związane z minerałami okruchowymi (Al, Ti, Ga, Zr, Sc), formacjami węglanowymi (Ca, Mg, Mn, Sr) oraz związkami organicznymi (Ag, Mo, Zn, Ni, Cu, Cr, V) (Brumsack 2006). Zarówno komponenty główne, jak i śladowe mogą być uwalniane jednocześnie z nieorganicznych i organicznych składników formacji łupkowych. Warunki beztlenowe i stagnacja procesów skałotwórczych mogą powodować niecałkowite utlenienie materii organicznej. Produktami tych przemian są aniony siarczkowe, które mogą wytrącać metale ciężkie (na przykład Cd, Cu, Pb, Zn, Fe, Mo) do siarczków minerałotwórczych (Pliszczyńska 2013). Prawdopodobne są jednak także inne typy połączeń chemicznych. Na przykład Pb może także występować w postaci selenku, a Ni czy Mo wiązać się z materią organiczną (Boyer et al. 2011). Silne powiązanie z udziałem części ilastej wykazują Cr, Ti i V (Tuttle et al. 2009).

Podczas ługowania składniki rozpuszczalne w danym układzie ciecz ługująca – ciało stałe, przechodzą do fazy ciekłej, co prowadzi do powstawania odpadów ciekłych o określonych właściwościach chemicznych i fizycznych zależnych od właściwości fazy ciekłej (pH, potencjał redoks) (Heasman et al. 1997). Uwalnianie składników determinowane jest synergizmem wymiany masy i reakcji chemicznej (Klein 1989) i określane jest na podstawie testów ługowalności (EPA 2010).

W trakcie ługowania ustala się równowaga pomiędzy materiałem i cieczą lub też osiągany jest określony czas procesu. Stosuje się metody statyczne, jednorazowe lub wielokrotne. Podczas badania uwalniania składników rozpuszczalnych w warunkach dynamicznych układ jest stale zasilany świeżą cieczą ługującą, a równowaga między badanym materiałem a cieczą nie jest osiągana (Klein 1989).

Testy te umożliwiają symulację uwalniania substancji chemicznych w zakresie eksperymentalnie założonych zmian pH imitujących warunki naturalne lub procesowe. Warunki poszczególnych testów mogą dostarczyć informacji o ługowaniu składników w zakresie możliwych warunków ekspozycji (Heasman et al. 1997). Efektem podjętych działań może być także określenie obszaru potencjalnego zagospodarowania materiału (Kosson, van der Sloot et al. 2002). Testy ługowania mogą więc dostarczyć informacji o czynnikach

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

determinujących uwalnianie substancji niebezpiecznych z materiałów opadowych (w nawiązaniu do obaw środowiskowych), odzysku rzadkich i cennych metali, jak również symulować specyficzne warunki oddziaływania czynników zewnętrznych. Chociaż testy te wykorzystywano powszechnie do charakterystyki i przewidywania mobilności metali z popiołów lotnych (Querol et al. 2001, Ugurlu 2004, Izquierdo i Querol 2012), zanieczyszczonych gleb (Sun et al. 2001, Sahuquillo et al. 2003, Dijkstra et al. 2004), osadów (Vijay i Sihorwala 2003, Kazi et al. 2005, Mantis et al. 2005) czy też odpadów kopalnianych (Concas, Ardau et al. 2006, Cappuyns i Swennen 2008, Fällman i Hartlén 1994), ługowalność metali ze skał łupkowych nie została dotychczas wnikliwie przebadana. Lavergren i współautorzy określili mobilność wybranych składników z czarnych łupków (Szwecja) na podstawie ługowania roztworami wodnymi oraz ekstrakcji sekwencyjnej. Charakterystyka chemiczna łupków wykazała obecność pierwiastków potencjalnie niebezpiecznych takich jak Cd, As, Mo, U, V, Zn, Ni i Cd. Ługowanie roztworami wodnymi o różnych wartościach pH wskazało na mobilność Mo w warunkach alkalicznych, z kolei Cd, Zn i Ni w kwaśnych. Zastosowanie cieczy ługującej zawierającej nadtlenek wodoru skutkował wzrostem mobilności Cd, Mo, Zn, Ni i U (Lavergren et al. 2009). Kontynuując badania, ta sama grupa badawcza przedstawiła ługowanie As, U i Ni z czarnych łupków w celu określenie mobilności metali śladowych w środowisku kwaśnym. Zastosowano długoterminowe testy ługowania roztworami wodnymi w połączeniu z ekstrakcją sekwencyjną. Stwierdzono, że utlenienie się pirytu jest głównym czynnikiem regulującym uwalnianie niklu, które było podwyższone w warunkach kwasowych, lub też wynika z chalkofilnego charakteru Ni. Zaobserwowano, że mobilność uranu zależna jest od potencjału redoks w układzie i jest kontrolowana przez rozpuszczanie się jego węglanowych form. Ługowanie arsenu było wynikiem adsorpcji na powierzchni lub współstrącania ze związkami żelaza (Yu et al. 2014).

Möller i Giese określili migrację składników ze skał metamorficznych podczas ługowania roztworami o różnych wartościach pH (3, 6 i 8,5). Efektywność ługowania Mn, Zn, Mg, Sr i Na była zbliżona, natomiast ługowalność K, Ca i Ba w warunkach silnie kwasowych (pH = 3) była znacząco podwyższona. Obserwacje powiązano z rozpuszczaniem kalcytu lub zwiększoną jonowymiennością biotytu. Przedstawiono ponadto wpływ czasu kontaktu na mobilność wybranych składników mineralnych. Ługowalność Al i Ca z glinokrzemianów, kalcytu i fluorytu w trakcie 28-godzinnego testu była nieznaczna, natomiast stężenie wymytego Al z chlorytu i biotytu osiągnęło prawie 60% jego pierwotnej zawartości w próbce skały (Schumacher 2002).

Li i współautorzy (2009) badali ługowanie V_2O_5 z czarnych łupków pochodzących z Chin w warunkach kwasowych pod ciśnieniem 1,2 MPa. Efektywność procesu badano w zmiennych warunkach procesowych (temperatura, czas, stężenie cieczy ługującej, stosunek L/S). Na podstawie przeprowadzonych badań zaproponowano warunki skutecznego (90%) odzysku wanadu z czarnych łupków.

Poszukiwanie gazu z łupków w Polsce, rosnąca świadomość znaczenia ochrony środowiskowa oraz zdrowia, obawy o skutki narażenia na metale ciężkie (nawet w ilościach śladowych), a także brak wystarczających danych w tej tematyce stanowiły główną motywację badań nad ługowaniem wybranych składników z łupków. W tym odniesieniu, przedmiotem wcześniejszych badań była ocena wpływu rozdrobnienia polskich zwiercin łupkowych na mobilność metali i pierwiastków śladowych (Piszcz-Karaś et al. 2014). Kontynuując rozpoczęte badania, w poniższej

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

pracy przedstawiono wpływ pH wodnej cieczy ługującej na transport metali lekkich i ciężkich. Do oceny efektywności ługowania metali w funkcji pH zastosowano spektrometrię absorpcji atomowej oraz rentgenowską analizę fluorescencyjną.

Materiały i metodyka badawcza

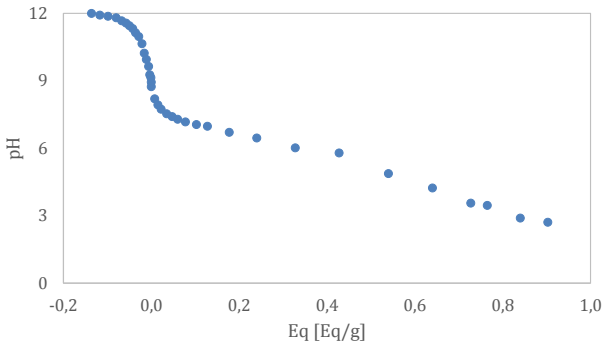
W badaniach wykorzystano zwierciny skał łupkowych pochodzące z odwiertu poszukiwawczego gazu ze złóż niekonwencjonalnych prowadzonych na terenie Basenu Bałtyckiego w Polsce. Przed przystąpieniem do badań pobrano i ujednolicono 2 kg zwiercin łupkowych z głębokości 4225 m. Próbkę wysuszono w temperaturze 55 ± 1°C do uzyskania stałej masy, następnie zgodnie z założeniami norm PN-EN 12457-2 i EPA 1313 wyodrębniono frakcję ziarnową poniżej 4 mm (Polski Komitet Normalizacyjny 2006)(EPA 2009)(Kosson et al. 2002).

Procentowy skład pierwiastkowy zwiercin łupkowych określono metodą rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej z dyspersją długości fali (Bruker S8 TIGER Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence WDXRF).

Ługowalność próbek zwiercin analizowano stosując równoległe testy statyczne przy stałym stosunku masowym ciecz–ciało stałe (L/S = 10) jako funkcji pH, zgodnie z procedurą opisaną w PN-EN 12457-2 i EPA 1313 (Polski Komitet Normalizacyjny 2006)(EPA 2009), (Kosson et al. 2002). Do przygotowania cieczy ługujących o wybranej wartości pH (3-12) zastosowano miareczkowanie alkacymetryczne zwiercin przy użyciu roztworów 0,2M HNO_3 i 0,1M KOH.

Mieszaniny materiału skalnego oraz cieczy ługującej o założonym pH umieszczano w 1000 cm^3 pojemnikach z polietylenu o dużej gęstości (HDPE), które wytrząsano przez 24h z częstotliwością drgań 100 min^{-1} w temperaturze 20 ± 2°C. Do separacji faz zastosowano filtrację próżniową, a także filtry membranowe (HDPE; 0,45 μm). Wyciągi wodne analizowano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej stosując spektrometr iCE 3300 Thermo Scientific. Tę samą metodę zastosowano także do wyznaczenia pojemności wymiany kationowej (PK), jako zdolności jonowymiennej materiału ilastego do wymiany z $BaCl_2$ (Gillman and Sumpter 1986).

Wyniki badań i ich dyskusja



Rysunek 1. Krzywa miareczkowania alkacymetrycznego

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Tabela 2. Wyniki miareczkowania alkacymetrycznego próbki zwiercin łupkowych roztworami odpowiednio 0,2N HNO_3 lub 0,1N KOH

0,1N KOH		pH	0,2N HNO_3		pH
V [cm^3]	*Eq* [mEq/g][a]		*V* [cm^3]	*Eq* [mEq/g][a]	
-12,4	-0,155	12,07	0,3	0,008	8,20
-10,9	-0,136	12,00	0,6	0,015	7,93
-9,4	-0,117	11,92	0,9	0,023	7,74
-7,9	-0,099	11,87	1,4	0,035	7,53
-6,4	-0,080	11,8	1,9	0,048	7,41
-5,4	-0,067	11,67	2,4	0,060	7,29
-4,6	-0,057	11,57	3,1	0,078	7,17
-4	-0,050	11,45	4,1	0,103	7,05
-3,4	-0,042	11,32	5,1	0,128	6,98
-2,9	-0,036	11,14	7,1	0,178	6,71
-2,3	-0,029	10,97	9,6	0,240	6,46
-1,7	-0,021	10,65	13,1	0,328	6,02
-1,3	-0,016	10,23	17,1	0,428	5,79
-0,9	-0,011	9,95	21,6	0,540	4,87
-0,5	-0,006	9,64	25,6	0,640	4,23
-0,3	-0,004	9,27	29,1	0,728	3,56
-0,1	-0,001	9,14	30,6	0,765	3,46
0	0,000	8,94	33,6	0,840	2,89
			36,1	0,903	2,71

Tabela 3. Protokół przygotowania układów ciecz ługująca–zwierciny o zadanym pH

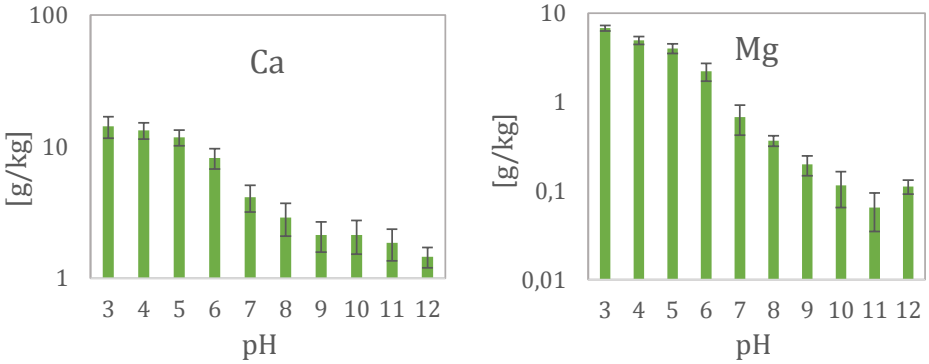
pH	*Eq* KOH/HNO_3 [mEq/g]	*V* 0,1N KOH_3 [cm^3]	*V* 0,2N HNO_3 [cm^3]	*V* H_2O [cm^3]
12	-0,136	-122,8	-	777,2
11	-0,036	-32,0	-	868,0
10	-0,013	-11,5	-	888,5
9	-0,001	-0,9	-	899,1
8	0,014	-1,0	-	891,2
7	0,118	-	12,3	862,2
6	0,315	-	53,2	799,4
5	0,508	-	141,7	737,7
4	0,671	-	228,6	685,5
3	0,837	-	302,1	632,7

Charakteryzujący się wysoką podatnością na ługowanie wapń, występuje w skale łupkowej przede wszystkim w postaci minerałów węglanowych (kalcyt, dolomit) oraz minerałów siarczanowych (gips). Zaobserwowano, że związki wapnia są podatne na ługowanie szczególnie w kwaśnym środowisku (Harris 2013). Najwyższą efektywność ługowania Ca zaobserwowano przy pH 3 (1324 ± 66 mg/kg), co stanowiło około 4% zawartości pierwiastka

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

w zwiercinach (rysunek 2). Uwalniany w tych warunkach agresywny CO_2 może sprzyjać ługowaniu Ca oraz Mg. Wzrost pH do wartości 7 skutkuje obniżeniem efektywności ługowania Ca do 400 mg/kg i dalej do około 145 mg/kg przy pH 12.

Magnez spotykany w skałach węglanowych (dolomit) ulega wymianie kationowej na przykład na żelazo o krótszym promieniu atomowym. Z kolei mobilność magnezu z cienkich warstw minerałów sedymentacyjnych jak chloryt czy biotyt jest ograniczona (Ifeadi 2004). Co więcej, Mg wraz z Ca, Na i K należą do pierwiastków litofilnych, a zatem wykazują powinowactwo do tlenu i często występują w powierzchniowych warstwach skalnych (Heasma et al. 1997). W związku z powyższym, profil ługowania Mg (rysunek 2) przypomina zachowanie Ca, choć maksymalne stężenie uwalnianego Mg przy pH 3 jest niższe (678 ± 34 mg/kg) i maleje do poniżej 7 mg/kg przy wartości pH 11. Niższe stężenie magnezu w wyciągach wodnych, w porównaniu z wapniem, może wynikać z występowania Mg głównie w postaci trudno dostępnych osadów sedymentacyjnych, w których Mg jest obecny przeważnie w postaci mniej reaktywnego magnezytu (Ifeadi 2004, Hung i Hwang 2007). Ponadto, niższa mobilność Mg może być także związana z niższą całkowitą zawartością w zwiercinach łupkowych. Średnie stężenie Mg w próbce badanego materiału skalnego wynosiło 24540 ± 2820 mg/kg, natomiast Ca 34143 ± 6857 mg/kg.

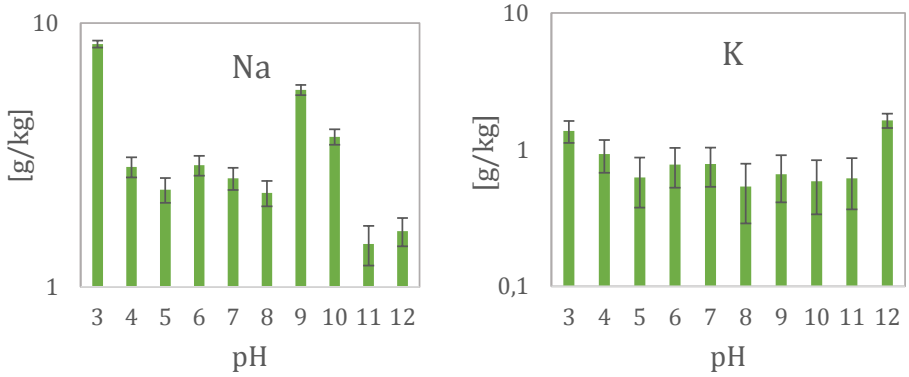


Rysunek 2. Przebieg ługowania składników zwiercin łupkowych w funkcji czasu

Sód i potas występują w skałach łupkowych przede wszystkim w skaleniach i minerałach ilastych (illit, mika, glaukonit). Ługowanie Na i K do fazy wodnej jest głównie następstwem rozpuszczania soli z powierzchni łupka, jednak możliwa jest także penetracja głębszych warstw matrycy mineralnej. Profil ługowania sodu (rysunek 3) charakteryzuje się podobnym przebiegiem jak wapnia. Najwyższą efektywność ługowania Na zaobserwowano w warunkach kwaśnych (pH = 3), na poziomie 830 ± 42 mg/kg, co stanowiło około 6% zawartości odnotowanej w zwiercinach. W miarę wzrostu pH roztworu ługującego efektywność ługowania obniżyła się do około 250 mg/kg przy pH 4–8, aż do około 150 mg/kg w warunkach silnie alkalicznych (pH = 11; 12). Z kolei ługowalność potasu okazała się być zbliżona w całym zakresie pH. Odchylenie między najwyższą wartością a najniższą wynosiło odpowiednio 163 mg/kg (pH 12) i 54 mg/kg (pH = 8), przy czym najniższą mobilność zaobserwowano dla wartości pH między 5 a 11. Maksymalne uwalnianie zaobserwowano zarówno w środowisku silnie kwaśnym (137 ± 12 mg/kg), jak i silnie zasadowym (163 ± 11 mg/kg), co stanowiło około 1% mas. zawartości pierwotnej. Niższa mobilność potasu niż sodu

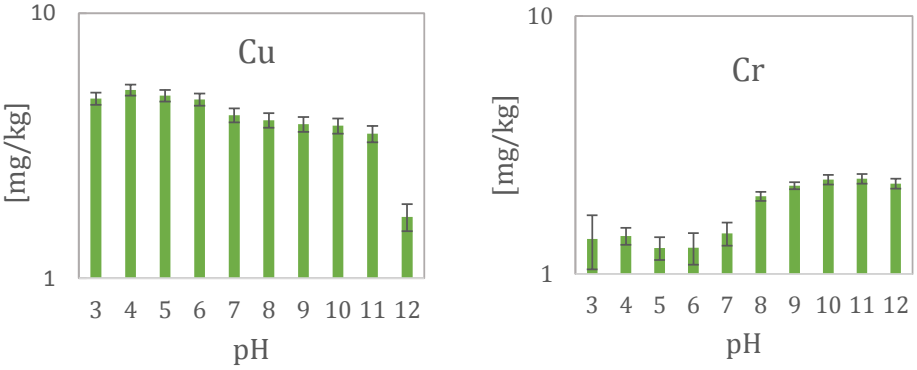
MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

wynika prawdopodobnie z silniejszej adsorpcji potasu na powierzchni minerałów ilastych, substancji organicznych oraz większego promienia atomowego, a tym samym trudniejszej wymiany kationowej.



Rysunek 3. Przebieg ługowania składników zwiercin łupkowych w funkcji czasu

W skałach łupkowych miedź występuje głównie w postaci chalkopirytu, tworząc nierozpuszczalne siarczki. Zaobserwowano, że miedź ulega ługowaniu w ilości około 0,9% mas. dla pH w zakresie 3–6 (~5 mg/kg), a ze wzrostem wartości pH ługowalność stopniowo maleje do około 1,5 mg/kg (rysunek 4). Relatywnie niską efektywność ługowania Cu w warunkach alkalicznych można przypisać jej chalkofilnym właściwościom. Jednocześnie miedź wykazuje powinowactwo do substancji organicznych, które mogą ułatwić, jednak w ograniczonym stopniu, rozpuszczalność Cu w roztworze wodnym (Hulett i Weinberger 1980, Kabata-Pendias 2010).



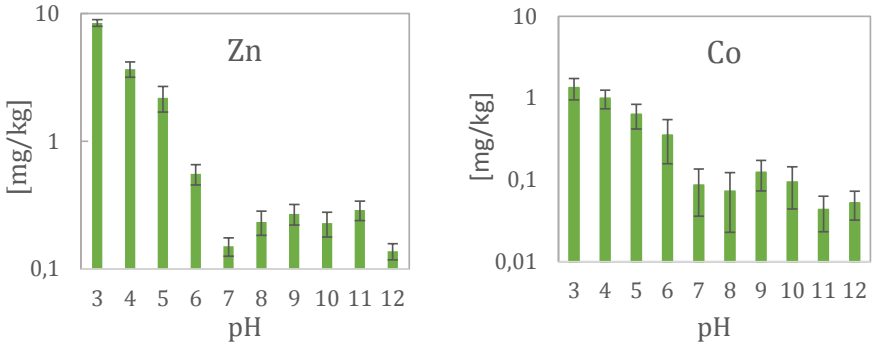
Rysunek 4. Przebieg ługowania składników zwiercin łupkowych w funkcji czasu

Chrom, obecny w skałach łupkowych najczęściej w postaci utlenionej (Cr^{3+}), a także w połączeniu z materią organiczną, występuje jako pierwiastek towarzyszący w hydromikach (illit), amfibolach i piroksenach (Harris 2013). Chrom należy do pierwiastków o niskiej mobilności, zwłaszcza w środowisku obojętnym (pH = 6; 7), ale podobnie jak wiele metali

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

śladowych, ługowany jest w tak zwanych nieekologicznych warunkach, to znaczy przy niskim i wysokim pH oraz w warunkach redukujących (rysunek 4). Najniższą efektywność ługowania chromu zaobserwowano w warunkach obojętnych (1,2–1,4 mg/kg). Mobilność Cr zwiększała się ze wzrostem pH do wartości około 2,2–2,4 mg/kg, utrzymywanej na stałym poziomie przy pH powyżej 9, co stanowiło około 6,7% zawartości pierwiastka w zwiercinach. Zgodnie z literaturą przedmiotu zdolność adsorpcji jonów Cr występujących na różnych stopniach utlenienia przez minerały ilaste jest zależna od pH (Harrell et al. 1991). Adsorpcja Cr^{6+} maleje ze wzrostem pH, podczas gdy adsorpcja Cr^{3+} ujawnia odwrotną zależność, więc i wyższą adsorpcję w warunkach zasadowych. Zawartość materii organicznej w zwiercinach łupkowych także może wpływać na efektywność ługowania, ponieważ stymuluje redukcję Cr^{6+} do Cr^{3+}, a tym samym ułatwia mobilność w warunkach kwaśnych (Harrell et al. 1991).

Kobalt, podobnie jak chrom i cynk, należy do metali ciężkich, które mogą być potencjalnie łatwo ługowalne ze względu na powinowactwo do glinokrzemianów. Jako jeden z pierwiastków o potencjale chalkofilnym i syderofilnym może znajdować się w łupkach postaci kowalencyjnie związanych siarczków, na przykład siarczku żelaza w pirycie i magnetycie. Występuje także jako pierwiastek towarzyszący w piroksenach, amfibolach, mikach. Geochemiczne powiązanie kobaltu z minerałami zawierającymi żelazo może tłumaczyć słabą podatność na ługowanie w warunkach obojętnych i zasadowych. Profil ługowania (rysunek 5) wykazał maksymalne stężenie w odciekach o odczynie kwaśnym 1,8% mas. (1,34 ± 0,2 mg/kg), stopniowe obniżenie mobilności do około 0,1 mg/kg w warunkach obojętnych, aż do 0,05 mg/kg przy pH alkalicznym.



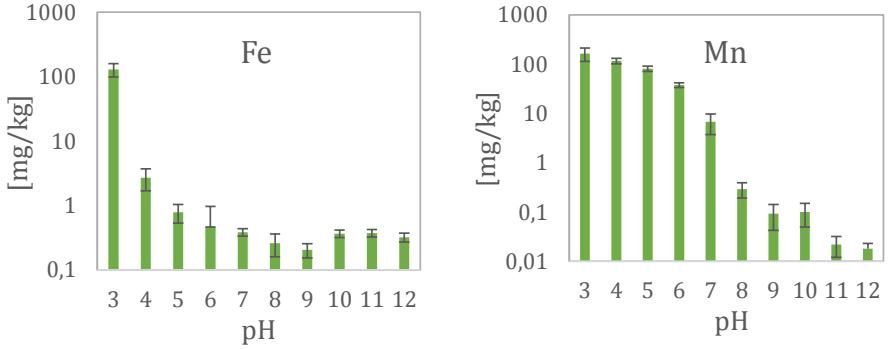
Rysunek 5. Przebieg ługowania składników zwiercin łupkowych w funkcji czasu

Cynk jako pierwiastek minerałotwórczy, znajduje się w skałach łupkowych głównie w postaci ferromagnezowych krzemianów, detrytycznych tlenków (magnetytu) oraz minerałów ilastych. Zależność rozpuszczalności Zn w funkcji pH prezentuje przebieg U-kształtny z minimum w zakresie wartości 8–10 (rysunek 5). Ługowalność Zn zawiera się w przedziale od około 8,4 ± 0,6 mg/kg (2,6% mas.) przy pH kwaśnym przez poniżej 0,2 mg/kg przy pH obojętnym do 0,3 mg/kg dla pH = 11. Przy pH 12 obserwuje się nieznaczne obniżenie zawartości Zn (około 1 mg/kg) wynikające z jego amfoterycznego charakteru oraz z tworzących się małoreaktywnych kompleksów organicznych i anionów hydroksylowych (Mohamed and Antia 1998).

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Analogicznie jak w przypadku cynku, żelazo wykazuje właściwości chalkofilne z powinowactwem do tlenu (litofilność). Żelazo należy do metali najbardziej rozpowszechnionych w skorupie ziemskiej, a jego zawartość w skałach łupkowych sięga 47000 mg/kg. (Harris 2013). W próbkach skał łupkowych stanowiących przedmiot badań zanotowano zawartość Fe w ilości 19005 ± 380 mg/kg. Związki żelaza ulegają ługowaniu w agresywnych warunkach kwasowych w ilości około 0,7% (129 ± 8 mg/kg), co jest odzwierciedleniem silnego związania żelaza z siarką (rysunek 6). Przy wyższych wartościach pH efektywność ługowania gwałtownie obniżała się, a ostatecznie utrzymywała się na stałym poziomie 0,2–0,4 mg/kg (powyżej pH = 7). Efektywność ługowania żelaza potwierdziła ogólną zasadę, że warunki kwasowe wspomagają jego rozpuszczalność w roztworach wodnych, natomiast środowisko zasadowe sprzyja wytrącaniu osadów. Relatywnie niska mobilność żelaza w całym spektrum pH wynikać może również z ograniczonej rozpuszczalności hydroksytlenków żelaza(III) (Martinez i McBride 1998, Liu i Millero 2002).

Mangan jako pierwiastek o charakterze litofilnym może występować w postaci piroluzytu $MnCO_3$ czy manganitu MnO(OH). W łupkach mangan rozpowszechniony jest przede wszystkim jako pierwiastek akcesoryczny w kalcycie i dolomicie. Na skutek diagenezy obecność Mn w skałach łupkowych jest powiązana poziom z obecnością tlenków Fe (Schieber 1995). Zważając na to, że jony Mn^{2+} są łatwo ługowalne, mangan w skałach łupkowych występuje zwykle w formie Mn^{3+} i Mn^{4+}, tworząc trudno rozpuszczalne konkrecje powierzchniowe. Jak przedstawiono na rysunku 6 badania ługowania manganu ze skał łupkowych wykazały wyższą mobilność właśnie w warunkach kwasowych, dzięki rozpuszczalności jonów Mn^{2+}, przy znikomych ilościach w warunkach alkalicznych (analogicznie jak w przypadku pozostałych metali). Ponadto dla pH = 3 stężenie Mn w wyciągu wodnym sięgało aż 19% pierwotnej jego ilości w zwiercinach (164 ± 9 mg/kg), stopniowo malejąc w raz ze wzrostem pH, przy czym już dla pH = 8 efektywność ługowania była rzędu 1%. Wysoka ługowalność, względem zawartości w materiale skalnym, w warunkach niskiego pH świadczy o dostępności łatwo rozpuszczalnych form manganu Mn^{2+}.



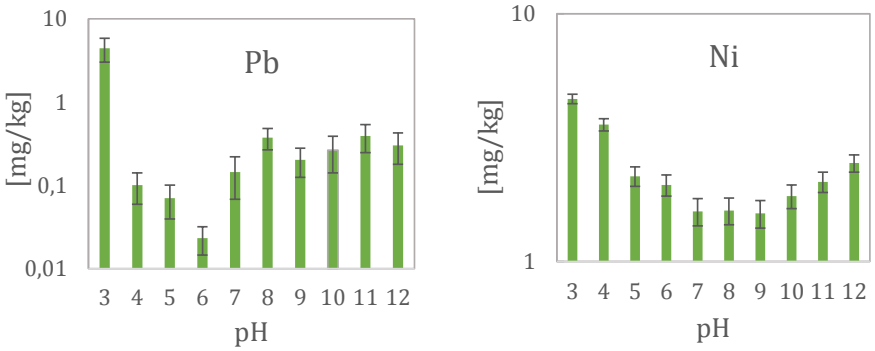
Rysunek 6. Przebieg ługowania składników zwiercin łupkowych w funkcji czasu

Dystrybucja ołowiu w skałach łupkowych zależy od zawartości siarczków i siarczanów, ale również minerałów detrytycznych, takich jak skalenie, miki czy minerały ilaste. Ołów wykazuje ponadto powinowactwo do materii organicznej. Zaobserwowano, że tendencja do ługowania ołowiu w warunkach kwasowych jest wyższa, prawdopodobnie na skutek

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

uwalniania Pb z minerałów siarczanowych (rysunek 7). Maksymalną efektywność ługowania, wynoszącą 1,3% pierwotnej zawartości ołowiu w zwiercinach, zaobserwowano przy pH równym 3. Minimalne stężenie Pb zaobserwowano w wyciągach o wyjściowym pH 6 (0,04%). Z punktu widzenia wpływu pH na ługowanie Pb wzrost mobilności w zakresie od pH 4 do 12 był nieznaczny. Związane może być to z ograniczoną dostępnością tego pierwiastka wynikającą z silnych oddziaływań (sorpcji) między składnikami minerałów ilastych, materią organiczną lub wtórnymi formami żelaza czy manganu. Możliwe jest również powstawanie słabo rozpuszczalnych wtórnych związków mineralnych w połączeniu z siarczanami, węglanami, hydroksywęglanami lub fosforanami (Harrell et al. 1991).

Nikiel będący przede wszystkim pierwiastkiem syderofilnym wykazuje również powinowactwo litofilne i chalkofilne, stąd może występować w postaci tlenkowej w illicie lub spinelach (Ruppert et al. 1996). Inne minerały, na przykład siarczkowe, także mogą zawierać nikiel (Finkelman 1995). Mobilność Ni jest wyraźnie uwarunkowana wartością pH i wykazuje charakterystyczny przebieg z minimum przy pH 7–9 (rysunek 7). Najwyższą ługowalność na poziomie 5,7% zaobserwowano w warunkach kwaśnych (4,5 ± 0,3 mg/kg), prawdopodobnie ze względu na dominującą zawartość Ni w postaci jonów dwudodatnich. Najniższe stężenie, uzyskane dla warunków obojętnych, wyniosło 1,6 mg/kg (około 2%). Dla pH wysoko alkalicznego zaobserwowano ponowny wzrost do wartości powyżej 2,5 mg/kg, co potwierdza amfoteryczny charakter niklu. Powyższe zależności zmian stężenia Ni od pH cieczy ługującej tłumaczyć można w pierwszej kolejności uwalnianiem tlenków w wyniku hydroksylacji, a następnie amfoteryczną dysocjacją grup powierzchniowych (Torras et al. 2011).

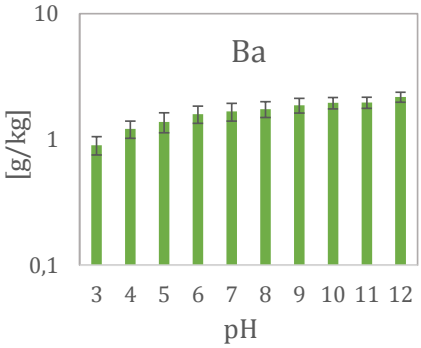


Rysunek 7. Przebieg ługowania składników zwiercin łupkowych w funkcji czasu

Odmienne zachowanie zaobserwowano dla baru, którego zawartość w próbkach wyjściowych skał łupkowych jak i w odciekach po ługowaniu była wyższa od oczekiwanej (rysunek 8). Zawartość baru w skałach łupkowych sięga 270–800 mg/kg, średnio 580 mg/kg (Chermak and Schreiber 2014). Ługowalność baru jest ograniczona ze względu na występowanie Ba w skałach sedymentacyjnych skaleniach, krzemianach warstwowych (illit i kaolinit) prawdopodobnie z powodu silniej adsorpcji powierzchniowej oraz wielkości promienia atomowego, analogicznie jak w przypadku potasu (Hetherington i Villa 2007). Natomiast w piroksenach, amfibolach oraz w minerałach innych niż krzemianowe (kalcyt), jony Ba2+ i Ca2+ są wzajemnie łatwo wymienialne, ponieważ występują zwykle w postaci tlenków lub wodorotlenków (Sonibare et al. 2011). Mobilność baru z głębszych warstw

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

matrycy mineralnej jest stosunkowo niska, ale może być zintensyfikowana działaniem kwasów tlenowych, podobnie jak ma to miejsce w przypadku mik. Niewielka mobilność Ba może być również wynikiem wytrącania w postaci siarczanów lub węglanów, czy też silnej adsorpcji powierzchniowej w minerałach ilastych. Zwłaszcza w skałach osadowych podatność baru na ługowanie może być następstwem nadmiaru uwodnionych tlenków manganowych i żelazowych, wiążących Ba przez adsorpcję. Krzywa ługowania Ba wykazuje nieznaczną zależność od pH, od 2,0% mas. przy pH 3 do 4,6% mas. przy pH 12. Ograniczona mobilność Ba z pokładów sedymentacyjnych przy wyższym pH uwarunkowana jest rozpuszczalnością minerałów węglanowych oraz adsorpcją przez hydroksytlenki manganu lub żelaza (Smith 2007). Pomimo bardzo niskiej rozpuszczalności siarczanu baru w wodzie (2,3 mg/l przy 25 °C) (Rosseinsky 1958) odnotowano 6-procentową efektywność ługowania Ba (2174 ± 109 mg/kg), co odzwierciedla raczej stosowanie podczas procesów wiertniczych płuczek barytowych, a nie rzeczywistą zawartość Ba w skałach łupkowych (rysunek 8). Dla porównania, średnie stężenie baru w wodach złożowych w Marcellus Shale (USA, Pensylwania) sięgało 2224 mg/kg (Barbot et al. 2013).



Rysunek 8. Przebieg ługowania składników zwiercin łupkowych w funkcji czasu

Układy charakteryzujące się najwyższą efektywności ługowania danego metalu w odniesieniu do składu pierwiastkowego skały łupkowej przedstawiono w tabeli 4. W porównaniu do średniego składu skorupy ziemskiej badane zwierciny łupkowe były wzbogacone w Cu, Zn, Ba i Cr (Krauskopf i Bird 1967, Kabata-Pendias 2010). Zaobserwowano zdolność do ługowania Mn, Cr, Na, Ba, Ni ze zwiercin łupkowych, w odniesieniu do pierwotnej zawartości danego metalu w zwiercinach. Najwyższą ługowalnością względną (19%), znacząco przewyższającą wyniki uzyskane dla innych pierwiastków, charakteryzował się mangan (pH = 3). Podobne obserwacje poczynione zostały przez Izquiero i Querola (2012) dla popiołów lotnych, dla których efektywność ługowania manganu w analogicznych warunkach wyniosła 10%.

Ługowalność Ni ze zwiercin łupkowych (5,7%) była natomiast zbliżona do wyników uzyskanych przez Concas i współautorów (2006) dla odpadów kopalnianych (4,8%). Ilość wyługowanego Cr ze zwiercin łupkowych (6,7%) w warunkach alkalicznych przewyższa wartości uzyskane dla popiołu lotnego (1–4%) czy odpadów kopalnianych (2–3%) (Huang et al. 2007). Podobną tendencję zauważono w odniesieniu do ługowalności Ba, która wyniosła odpowiednio dla zwiercin 6% a dla popiołów lotnych poniżej 2% (Kim et al. 2003).

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Efektywność ługowania Mg (2,8%) w pH kwaśnym była porównywalna z wartością uzyskaną dla popiołów lotnych (4%) (Izquierdo i Querol 2012). Niska efektywność ługowania Co, Pb, K, Fe, Cu (około 0,7–1,8) świadczy o ich znikomej podatności na uwalnianie ze zwiercin łupkowych przez oddziaływanie z roztworami wodnymi. Analogiczne wartości efektywności uzyskano dla ługowania żelaza i potasu z popiołów lotnych ze spalania węgla, odpowiednio 1% i poniżej 2%, a także z odpadów kopalnianych < 0,20% (Concas et al. 2006).

Tabela 4. Zawartość metali w zwiercinach łupkowych
oraz maksymalna zawartość pierwiastków w wyciągach wodnych

Pierwiastek	Zawartość w zwiercinach [mg/kg]	Maksymalna zawartość w wyciągu wodnym [mg/kg]	pH układu o maksymalnej ługowalności	Efektywność ługowania [%]
Ca	34143 ± 6857	1324 ± 66	3	3,9
Ba	36444 ± 729	2174 ± 109	12	6,0
Mg	24540 ± 2820	678 ± 34	3	2,8
Fe	19005 ± 380	129 ± 8	3	0,7
K	14687 ± 249	163 ± 11	12	1,1
Na	13505 ± 270	830 ± 42	3	6,1
Cu	559 ± 11	5,1 ± 0,1	4	0,9
Zn	321 ± 6	8,4 ± 0,6	3	2,6
Mn	620 ± 9	164 ± 9	3	19,0
Pb	93 ± 4	1,3 ± 0,1	3	1,3
Ni	79 ± 3	4,5 ± 0,3	3	5,7
Co	79 ± 3	1,3 ± 0,2	3	1,8
Cr	34 ± 2	2,3 ± 0,2	10	6,7

Tabela 5. Uśrednione wyniki badań wyciągów wodnych ługowania próbek zwiercin
(s.m. – sucha masa; N – odpady niebezpieczne; O – odpady obojętne, I – odpady inne niż niebezpieczne
i obojętne),według Rozporządzenia z dnia 8 dnia 8 stycznia 2013,DZ.U. z 2013, poz. 38.

Składnik	Wymagania [mg/kg] N/ O/ I	Maksymalna efektywność ługowania [mg/kg s.m.]	pH układu o maksymalnej ługowalności	Spełnienie wymagań
Ni	40 / 0,4 / 10	4,5±0,4	3	I
Zn	200 / 4 / 50	8,4±0,6	3	I
Cu	100 / 2 / 50	5,1±0,7	4	I
Cr	70 / 0,5 / 10	2,3±0,3	10	I
Pb	50 / 0,5 / 10	1,2±0,3	3	I
Ba	300 / 20 / 100	217±30	12	N

Uzyskane wyniki ługowania wybranych składników skał łupkowych porównano z krytycznymi wartościami ługowania stosowanymi w klasyfikacji i dopuszczaniu odpadów do składowania na składowiskach danego typu zawartymi w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 8 stycznia 2013 r. (tabela 5). Kryteria odnoszą się do 3 kategorii odpadów i odpowiadających im typów składowisk: niebezpiecznych (N), obojętnych (O) oraz odpadów

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

innych niż niebezpieczne i obojętne (I). Przedstawione w tabeli 5 graniczne wartości ługowania odnoszą się do testów ługowania przy stosunku L/S = 10 l/kg. Przeprowadzone badania wykazały, że zwierciny łupkowe spełniają głównie wymagania stawiane odpadom i ich składowaniu na składowiskach innych niż niebezpieczne i obojętne. Świadczy to o stosunkowo nieznacznym potencjalnym oddziaływaniu na środowisko. W przypadku efektywności ługowania baru spełniono wymagania stawiane odpadom niebezpiecznym, przeznaczonym do składowania na składowiskach odpadów niebezpiecznych. Jednakże, poza barytowymi płuczkami podczas operacji wiercenia stosowane są także płuczki innego typu. W związku z tym wyniki ługowania wskazują, że zarówno zwierciny łupkowe jak i możliwe odcieki z ich składowania mają stosunkowo niewielki wpływ na środowisko. Niemniej jednak podane efektywności ługowania warunkują sposoby składowania, transportu oraz dalszego przetwarzania zwiercin.

Podsumowanie i wnioski

Ocena podatności na ługowanie zwiercin łupkowych może stanowić podstawę do przewidywania miejsc składowania, proponowania metod utylizacji, a także projektowania nowych procedur zarządzania stałymi odpadami wiertniczymi. Ocenę podatności zwiercin na ługowanie, będącą narzędziem w ocenie środowiskowej, wykorzystano do opisania rozpuszczalności i uwalniania wybranych składników w roztworach wodnych o wybranym pH (3–12). Pomimo niskich wartości pojemności wymiany kationowej, wyciągi wodne po ługowaniu zwiercin łupkowych zawierały śladowe ilości soli metali potencjalnie niebezpiecznych dla środowiska. Mobilność metali ze zwiercin łupkowych jest silnie uzależniona od wartości pH cieczy ługującej, składu mineralogicznego skały oraz indywidualnych właściwości ługowanych składników (chalkofilne, litofilne, syderofilne). Różnice w podatności na ługowanie determinowane są także rodzajem połączeń strukturalnych w danej grupie mineralnej jak i wielkości atomowych poszczególnych składników.

Zwierciny łupkowe spełniają wymagania stawiane odpadom i ich składowaniu na składowiskach innych niż niebezpieczne i obojętne. Uwagę zwraca wysoka efektywność ługowania baru odzwierciedlająca stosowanie podczas procesów wiertniczych płuczki barytowej, a nie rzeczywistą zawartość baru w skałach łupkowych. Jednakże, poza barytowymi płuczkami wiertniczymi można stosować płuczki zawierające inne niż baryt składniki obciążające, co byłoby korzystne z punktu widzenia oddziaływania na środowisko składników potencjalnie ługowalnych z odpadów powiertnicznych.

Podziękowania

Badania zostały zrealizowane w ramach grantu Nr: BG1/EKOŁUPKI/13 realizowanego w latach 2013–2017 finansowego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju oraz konsorcjum Partnerów: przemysłowych: PGNiG (Lider Projektu), Lotos Petrobaltic, Orlen Upstream.

Literatura

PN-EN 12457-2: Charakteryzowanie odpadow. Wymywanie. Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałow odpadowych i osadow. Część 2: Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 10 l/kg.

Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 8 stycznia 2013 r. *w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu*. (DZ.U. z 2013, poz 38).

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

EPA Method 1313: Leaching Test (Liquid–Solid Partitioning as a Function of Extract pH) of Inorganic Species in Solid Materials Using a Parallel Batch Extraction Test, US Environmental Protection, 2009.

AYDEMIR A., *Comparison of Mississippian Barnett Shale, Northern-Central Texas, USA and Silurian Dadas Formation in Southeast Turkey*. Journal of Petroleum Science and Engineering 2011, 80 (1), 81-93.

BAI B., ELGMATI M., ZHANG H., WEI M., *Rock characterization of Fayetteville shale gas plays*. Fuel 2013, 105, 645 - 652.

BARBOT E., VIDIC N.S., GREGORY K.B., VIDIC R.D., *Spatial and Temporal Correlation of Water Quality Parameters of Produced Waters from Devonian-Age Shale following Hydraulic Fracturing.* Environmental Science & Technology 2013, 47 (6), 2562-2569.

BRODIE K., RUTTER E., O*n the relationship between deformation and metamorphism, with special reference to the behavior of basic rocks*. *In Metamorphic reactions*, 1985; pp 138-179.

BOYER C., CLARK B., JOCHEN V., LEWIS R., MILLER I.C.K., *Shale gas: A global resource.* Oilfield review 2011, 23(3): 28-39.

BRUMSACK H.-J. (2006) *The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: Implications for Cretaceous black shale formation*, Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 232(2): 344-361.

BUCHER K., GRAPES R. (2011). *Petrogenesis of metamorphic rocks*, Springer Science & Business Media.

CAPPUYNS V., SWENNEN R. (2008) *The application of pHstat leaching tests to assess the pH-dependent release of trace metals from soils, sediments and waste materials*, Journal of Hazardous Materials 158(1): 185-195.

CHERMAK J.A., M. E. SCHREIBER (2014) *Mineralogy and trace element geochemistry of gas shales in the United States: Environmental implications*, International Journal of Coal Geology 126: 32-44.

COMER J.B. (1991). *Stratigraphic Analysis of the Upper Devonian Woodford Formation, Permian Basin, West Texas and Southeastern New Mexico*, Bureau of Economic Geology, University of Texas at Austin.

CONCAS A., C. ARDAU, A. CRISTINI, P. ZUDDAS, G. CAO (2006) *Mobility of heavy metals from tailings to stream waters in a mining activity contaminated site*, Chemosphere 63(2): 244-253.

DIJKSTRA J.J., J.C.L. MEEUSSEN, R.N.J. COMANS (2004) *Leaching of Heavy Metals from Contaminated Soils: An Experimental and Modeling Study*, Environmental Science & Technology 38(16): 4390-4395.

DIX M., D. SPAIN, J. SANO, K. RATCLIFFE, S. HUGHES, N. CASARTA, D. BULLER (2010). *Application of Whole-Rock Elemental Data in Shale-Gas Development: An Example from the Jurassic Haynesville Formation*, EAGE Shale Workshop 2010.

DURAND B. (1980). *Kerogen: insoluble organic matter from sedimentary rocks*, Editions technip.

EIA (2013). Technically Recoverable Shale Oil and Shale Gas Resources: An Assessment of 137 Shale Formations in 41 Countries Outside the United States. Washington, Independent Statistics & Analysis.

EPA (2010). Background Information for the Leaching Environmental Assessement Framework (LEAF) Test Methods, EPA/600/R – 10/170.

ETTENSOHN, F. R., L. S. BARRON (1981). *Depositional model for the Devonian-Mississippian black-shale sequence of North America: a tectono-climatic approach*, Kentucky Univ., Lexington (USA). Dept. of Geology.

FINKELMAN, R.B. (1995). *Modes of occurrence of environmentally-sensitive trace elements in coal*. Environmental aspects of trace elements in coal, Springer: 24-50.

FÄLLMAN A.M., J. HARTLÉN (1994). Leaching of slags and ashes - controlling factors in field experiments versus in laboratory tests. Studies in Environmental Science, Volume 60: 39-54.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

GILLMAN G., E. SUMPTER (1986) *Modification to the compulsive exchange method for measuring exchange characteristics of soils*, Soil Research 24(1): 61-66.

HAMMES, U., G. FRÉBOURG (2012) *Haynesville and Bossier mudrocks: A facies and sequence stratigraphic investigation, East Texas and Louisiana, USA*, Marine and Petroleum Geology 31(1): 8-26.

HARRELL, J. A., M. E. BELSITO, A. KUMAR (1991) *Radon hazards associated with outcrops of Ohio Shale in Ohio*, Environmental Geology and Water Sciences 18(1): 17-26.

HARRIS, N. B. (2013) *Trace Elements and Basin Processes: Woodford Shale, Permian Basin, West Texas*, AAPG 2013 Annual Convention and Exhibition, Pittsburgh, Pennsylvania.

HEASMAN, L., H. VAN DER SLOOT, P. QUEVAUVILLER (1997). *Harmonization of leaching/extraction tests*, Elsevier Science.

HETHERINGTON, C. J., I. M. VILLA (2007) *Barium silicates of the Berisal Complex, Switzerland: A study in geochronology and rare-gas release systematics*, Geochimica et Cosmochimica Acta 71(13): 3336-3347.

HUANG, S.-C., F.-C. CHANG, S.-L. LO, M.-Y. LEE, C.-F. WANG, J.-D. LIN (2007), *Production of lightweight aggregates from mining residues, heavy metal sludge, and incinerator fly ash*, Journal of Hazardous Materials, 144(1): 52-58.

HULETT, L., A. WEINBERGER (1980), *Some etching studies of the microstructure and composition of large aluminosilicate particles in fly ash from coal-burning power plants*, Environmental science and technology 14(8): 965-970.

HUNG, M.-F., C.-L. HWANG (2007) Study of fine sediments for making lightweight aggregate." Waste Management & Research 25(5): 449-456.

IFEADI, C. (2004). *The treatment of drill cuttings using dispersion by chemical reaction (DCR). A paper prepared for presentation at the DPR Health*, Environment (HSE) International Conference on Oil and Gas Industry in Port Harcourt, Nigeria.

IZQUIERDO, M. , X. QUEROL (2012). *Leaching behaviour of elements from coal combustion fly ash: An overview*, International Journal of Coal Geology 94: 54-66.

JAEGER, J. C., N. G. COOK, R. ZIMMERMAN (2009). *Fundamentals of rock mechanics*.

JARVIE, D. M., R. J. HILL, T. E. RUBLE, R. M. POLLASTRO (2007) *Unconventional shale-gas systems: The Mississippian Barnett Shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment*, AAPG bulletin 91(4): 475-499.

KABATA-PENDIAS, A. (2010). *Trace elements in soils and plants*, CRC press.

KAZI, T.G., M.K. JAMALI, M.K. KAZI, M.K. ARAIN, M.K. AFRIDI, A. SIDDIQUI (2005) *Evaluating the mobility of toxic metals in untreated industrial wastewater sludge using a BCR sequential extraction procedure and a leaching test*, Analytical and Bioanalytical Chemistry 383(2): 297-304.

KIDDER, D.L., R. KRISHNASWAMY, R.H. MAPES (2003) *Elemental mobility in phosphatic shales during concretion growth and implications for provenance analysis*, Chemical Geology 198(3): 335-353.

KLEIN, W. (1989) *Mobility of Environmental Chemicals, Including Abiotic Degradation*, Ecotoxicology and Climate. 9(5): 65-78.

KOSSON, D. S., H. A. VAN DER SLOOT, F. SANCHEZ, A. C. GARRABRANTS (2002) *An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials*, Environmental Engineering Science 19(3): 159-204.

KRAUSKOPF, K. B., D. K. BIRD (1967), *Introduction to geochemistry*, McGraw-Hill New York.

LANDIS, E. R. (1962) *Uranium and other trace elements in Devonian and Mississippian black shales in the central midcontinent area*, US, Geol. Surv., Bull.;(United States) 1107.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

LAVERGREN, U., M. E. ÅSTRÖM, B. BERGBÄCK, H. HOLMSTRÖM (2009) *Mobility of trace elements in black shale assessed by leaching tests and sequential chemical extraction*, Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis 9(1): 71-79.

LI, M., C. WEI, G. FAN, C. LI, Z. DENG, X. LI (2009) *Extraction of vanadium from black shale using pressure acid leaching*, Hydrometallurgy 98(3): 308-313.

LIU, X., F. J. MILLERO (2002) *The solubility of iron in seawater*, Marine Chemistry 77(1): 43-54.

MANTIS, I., D. VOUTSA, C. SAMARA (2005) *Assessment of the environmental hazard from municipal and industrial wastewater treatment sludge by employing chemical and biological methods*, Ecotoxicology and Environmental Safety 62(3): 397-407.

MARCINKOWSKI, B., E. MYCIELSKA-DOWGIAŁŁO (2013) *Heavy-mineral analysis in Polish investigations of Quaternary deposits: a review*, Geologos 19(1-2): 5-23.

MARTINEZ, C.E., M.B. MCBRIDE (1998) *Solubility of Cd^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+} and Zn^{2+} in aged coprecipitates with amorphous iron hydroxides*, Environmental science & technology 32(6): 743-748.

METWALLY, Y.M., E.M. CHESNOKOV (2012) *Clay mineral transformation as a major source for authigenic quartz in thermo-mature gas shale*, Applied Clay Science 55: 138-150.

MOHAMED, A.-M.O., H.E. ANTIA (1998) *Geoenvironmental engineering*, Elsevier.

ONUOHA, I.E., H.I. BILGESU, S. AMERI (2011). St*udy of Drilling Fluid Additives and Their Impact on Smectite Inhibition, Marcellus Shale Inhibition, and Filtration and Rheological Properties of Bentonite Based Drilling Fluids*, SPE Eastern Regional Meeting.

ORTH, C.J., L.R. QUINTANA, J.S. GILMORE, R.C. GRAYSON, E.H. WESTERGAARD (1986) *Trace-element anomalies at the Mississippian/Pennsylvanian boundary in Oklahoma and Texas*, Geology 14(12): 986-990.

PISZCZ-KARAŚ, K., J. ŁUCZAK, J. HUPKA (2014) *Mobility of shale drill cuttings constituents*, Physicochem. Probl. Miner. Process 50(2): 795-810.

PLISZCZYŃSKA, K. (2013) *Poszukiwanie i rozpoznawanie niekonwencjonalnych złóż węglowodorów–stan prac i działania Ministerstwa Środowiska*, Prz. Geol 61(6): 334-337.

POPRAWA, P. (2010) *Potencjał występowania złóż gazu ziemnego w łupkach dolnego paleozoiku w basenie bałtyckim i lubelsko-podlaskim*, Przegląd Geologiczny 58(3): 226-249.

POPRAWA, P. (2010) *System węglowodorowy z gazem ziemnym w łupkach–północnoamerykańskie doświadczenia i europejskie perspektywy*, Przegląd Geologiczny 58(3): 216-225.

QUEROL, X., J. C. UMAÑA, A. ALASTUEY, C. AYORA, A. LOPEZ-SOLER, F. PLANA (2001) *Extraction of soluble major and trace elements from fly ash in open and closed leaching systems*, Fuel 80(6): 801-813.

RADER, L. F., F. S. GRIMALDI (1961) *Chemical analyses for selected minor elements in Pierre shale*, US Government Printing Office.

RIPLEY, E.M., N.R. SHAFFER, M.S. GILSTRAP (1990) *Distribution and geochemical characteristics of metal enrichment in the New Albany Shale (Devonian-Mississippian), Indiana*, Economic Geology 85(8): 1790-1807.

ROBL, T., A. BLAND, L. BURRON, D. KOPPENAAL (1983) *Geochemistry of oil shales in eastern Kentucky*, Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Prepr.;(United States) 28(CONF-830303-).

ROGALA, A., K. KSIEZNAK, J. KRZYSIEK, J. HUPKA (2014) *Carbon dioxide sequestration during shale gas recovery*, Physicochem. Probl. Miner. Process 50(2): 681-692.

ROSSEINSKY, D. (1958) *The solubilities of sparingly soluble salts in water. Part 5.—The solubility of barium sulphate at 25°C* , Transactions of the Faraday Society 54: 116-118.

RUPPERT, L., R. FINKELMAN, E. BOTI, M. MILOSAVLJEVIC, S. TEWALT, N. SIMON, F. DULONG (1996) *Origin and significance of high nickel and chromium concentrations in Pliocene lignite of the Kosovo Basin, Serbia*, International journal of coal geology 29(4): 235-258.

RYKA, W., A. MALISZEWSKA (1991) Słownik petrograficzny, Wydawnictwa Geologiczne.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

SAHUQUILLO, A., A. RIGOL, G. RAURET (2003) *Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments,* TrAC Trends in Analytical Chemistry 22(3): 152-159.

SCHIEBER, J. (1995) *Anomalous iron distribution in shales as a manifestation of "non-clastic iron" supply to sedimentary basins: relevance for pyritic shales, base-metal mineralization, and oolitic ironstone deposits*, Mineralium Deposita 30(3-4): 294-302.

SCHUMACHER B.A. (2002) *Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments*, National ESD, ed.: EPA.

SHARMA S. (2014) *Evaluating Leachability of Residual Solids Generated from Unconventional Shale Gas Production Operations in Marcellus Shale*, Virginia Tech.

SHKOLNIK Y.S., A. SHAKUROV, M. MANDEl (2012) *New technology and equipment for recycling slag melts*, Metallurgist 55(9): 724-726.

SMITH K.S. (2007). *Strategies to predict metal mobility in surficial mining environments*. Reviews in Engineering Geology 17: 25-45.

SONIBARE O.O., D.E. JACOB, C.R. WARD, S.F. FOLEY (2011) *Mineral and trace element composition of the Lokpanta oil shales in the Lower Benue Trough, Nigeria*, Fuel 90(9): 2843-2849.

SUN B., F.J. ZHAO, E. LOMBI, S.P. MCGRATH (2001) *Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA*, Environmental Pollution 113(2): 111-120.

TORRAS J., I. BUJ, M. ROVIRA, J. DE PABLO (2011) *Semi-dynamic leaching tests of nickel containing wastes stabilized/solidified with magnesium potassium phosphate cements*, Journal of Hazardous Materials 186(2–3): 1954-1960.

TUTTLE M. L., G. N. BREIT, M. B. GOLDHABER (2009) *Weathering of the New Albany Shale, Kentucky: II. Redistribution of minor and trace elements*, Applied Geochemistry 24(8): 1565-1578.

UGURLU A. (2004) *Leaching characteristics of fly ash*, Environmental Geology 46(6): 890-895.

VIJAY R., T.A. SIHORWALA (2003) *Identification and Leaching Characteristics of Sludge Generated from Metal Pickling and Electroplating Industries by Toxicity Characteristics Leaching Procedure (TCLP)*, Environmental Monitoring and Assessment 84(3): 193-202.

YU C., U. LAVERGREN, P. PELTOLA, H. DRAKE, B. BERGBÄCK, M. E. ÅSTRÖM (2014) *Retention and transport of arsenic, uranium and nickel in a black shale setting revealed by a long-term humidity cell test and sequential chemical extractions*, Chemical Geology 363(0): 134-144.

ZHU Y., E. LIU, A. MARTINEZ, M. A. PAYNE, C. E. HARRIS (2011) *Understanding geophysical responses of shale-gas plays*, The Leading Edge 30(3): 332-338.

ZOU C., D. DONG, S. WANG, J. LI, X. LI, Y. WANG, D. LI, K. CHENG (2010) *Geological characteristics and resource potential of shale gas in China*, Petroleum Exploration and Development 37(6): 641-653.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl