

MAGDALENA M. MICHEL

Charakterystyka chalcedonitu ze złoże Teofilów pod kątem możliwości wykorzystania w technologii uzdatniania wody i oczyszczania ścieków

1. Geneza i geologia złoże

Chalcedonit jest to krzemionkowa skała osadowa, która z uwagi na dużą zawartość gąbek krzemionkowych i chalcedonu zwana jest chalcedonitem spongiolitowym (Morawiecki 1955). Według Różyckiego (1946) chalcedonit powstał w wyniku wtórnej sylicfikacji wapienno-marglistych utworów jurajskich w klimacie tropikalnym okresu przedmioceniowego. Morawiecki (1955) zaproponował teorię, w której chalcedonit powstaje na skutek rozpuszczania, strącania i krystalizacji krzemionki pochodzącej z obumarłych organizmów żyjących w ciepłym i płytkim morzu otwartym. Chalcedonit występuje w strefie wychodni malmu w obrzeżu antykliny inowłodzkiej, jego charakterystyczna fauna wskazuje na wiek argowijski (oksford górny) (Różycki 1946), a według późniejszych autorów na kelowej (Tchórzewska, Pabis 1997). Chalcedonit ze względu na bardzo niewielki obszar występowania zalicza się do skał unikalnych. Występuje w złożach Dęborzynka, Gapinin, Lubocz i Teofilów na Wysoczyźnie Rawskiej w rejonie Tomaszowa Mazowieckiego i Nowego Miasta. Złoże Teofilów jako jedyne jest udokumentowane i obecnie eksploatowane. Koncentracja krzemionki w skale jest nierównomierna, dlatego w złożu chalcedonit występuje w postaci ławic i miejscami zanikających warstw, które przedzielone są rumoszem chalcedonitowym, przemieszanym z iłem, mułkami i pelitem krzemionkowym. Serie złożowe pokrywa nadkład pochodzenia lodowcowego (Kosk i in. 1997; Tchórzewska, Pabis 1997). Chalcedonit jest jedyną kopaliną w złożu i występuje w postaci trzech pokładów. Jego

* Dr inż., Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, SGGW w Warszawie;
e-mail: magdalena_michel@sggw.pl

miąższość wynosi od 2,5–29,4 m, a miąższość nadkładu 0,15–4,5 m. Powierzchnia złoża wynosi 577 437 m² a jego zasoby geologiczne zostały określone na 21,587 · 10⁶ kg (21 587,0 tys. ton) (Tchórzewska, Pabis 1997).

2. Charakterystyka mineralogiczna i litologiczna złoża

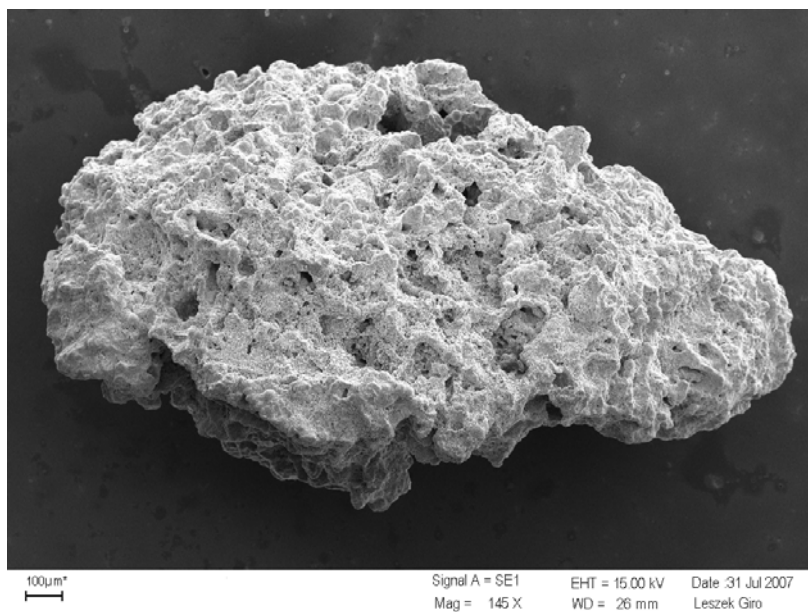
Głównym składnikiem skały jest chalcedon, natomiast kwarc, opal, wodorotlenki żelaza, piryt, związki manganu oraz minerały ilaste występują w niewielkich ilościach (Różycki 1946; Morawiecki 1955; Kosk i in. 1995; Tchórzewska, Pabis 1997). Skład mineralny chalcedonitu w procentach objętościowych jest następujący: chalcedon, opal i autogeniczny kwarc 68,3–95,4%, kwarc i inne składniki terygeniczne 0,3–6,6%, pory wolne i wypełnione 2,0–24,7% (Ratajczak, Wyszomirski 1991). Frakcje chalcedonitu gromadzone w osadnikach kopalni Inowódz i wykorzystywane w technologiach uzdatniania wody i oczyszczania ścieków charakteryzują się zbliżonym składem mineralnym: chalcedon i kwarc autogeniczny 81,6–88,6%, kwarc terygeniczny 3,6–14,6%, skalenie 0,3–1,7% i okruchy skał ilastych 2,0–8,5% (Kosk 2010). Zsylikowane szczątki organiczne występują w chalcedonie w dużych ilościach i są to odłamki skorup małży, ramienionogów, otwornic, płytki jeżowców oraz bardzo liczne igły gąbek (Morawiecki 1955; Ratajczak, Wyszomirski 1991).

Chalcedonit w złożu Teofilów występuje w dwóch odmianach (Różycki 1946; Morawiecki 1955; Ratajczak, Wyszomirski 1991; Tchórzewska, Pabis 1997):

- mlecznoniebieskiej – zwężłej, jednolitej, twardej, o zadziorowatym i nierównym przełamie, przy uderzeniu pękającej na ostrokrawędziste, płaskie odłamki, zawierającej jamiste zagłębienia z luźnymi osadami,
- szarej – zdecydowanie mniej zwężłej, o większej porowatości i większej zawartości minerałów ilastych, o powierzchni przełamu przypominającej pumeks, zawierającej pory częściowo odpowiadające kształtom obumarłych organizmów, której barwa czasami przechodzi w żółtą lub rdzawą, co jest uzależnione od zmiennej zawartości związków żelaza.

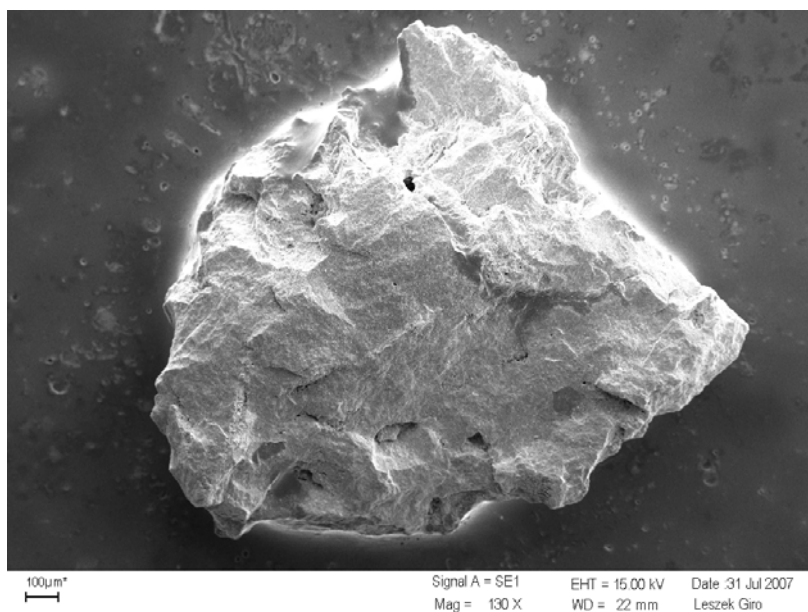
Poza dwiema głównymi odmianami, w opracowaniach Kosk i in. (1995) oraz Kosk (2002) wymienia się również trzecią, występującą w złożu marginalnie, o nieznanym całkowitym zasięgu. Jest to chalcedonit żółto-brązowo-czerwony, charakteryzujący się wysoką porowatością i dużą ilością tlenków żelaza, nadających skale tę barwę.

Fotografie zaprezentowane na rysunkach 1–8 stanowią uzupełnienie opisu litologicznego chalcedonitu. Badania mikroskopowe powierzchni ziaren piasku chalcedonitowego pozwoliły na poszerzenie charakterystyki materiału filtracyjnego, wykorzystywanego w technologii uzdatniania wody i oczyszczania ścieków. Prowadzone były techniką skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), z wykorzystaniem analizatora rentgenowskiego EDS w mikroobszarach próbek i zostały wykonane w Laboratorium Zakładu Geologii Regionalnej, Surowcowej i Geofizyki w Państwowym Instytucie Geologicznym w Warszawie na skaningowym mikroskopie elektronowym LEO z detektorem EDS Oxford Instruments Ltd.



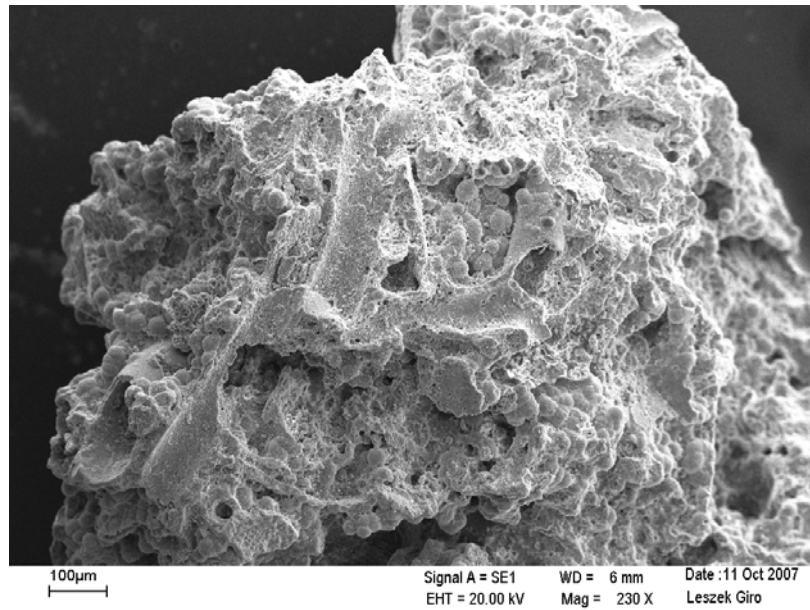
Rys. 1. Mikrofotografia SEM powierzchni chalcedonitu (powiększenie $\times 145$)

Fig. 1. SEM microphotograph of chalcedonite surface (magnification $\times 145$)



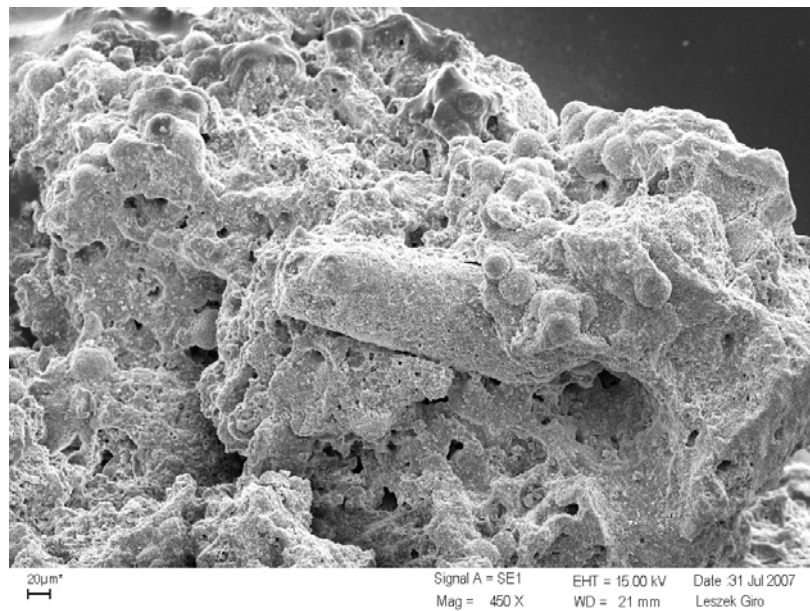
Rys. 2. Mikrofotografia SEM powierzchni chalcedonitu (powiększenie $\times 130$)

Fig. 2. SEM microphotograph of chalcedonite surface (magnification $\times 130$)



Rys. 3. Mikrofotografia SEM powierzchni chalcedonitu (powiększenie $\times 230$)

Fig. 3. SEM microphotograph of chalcedonite surface (magnification $\times 230$)



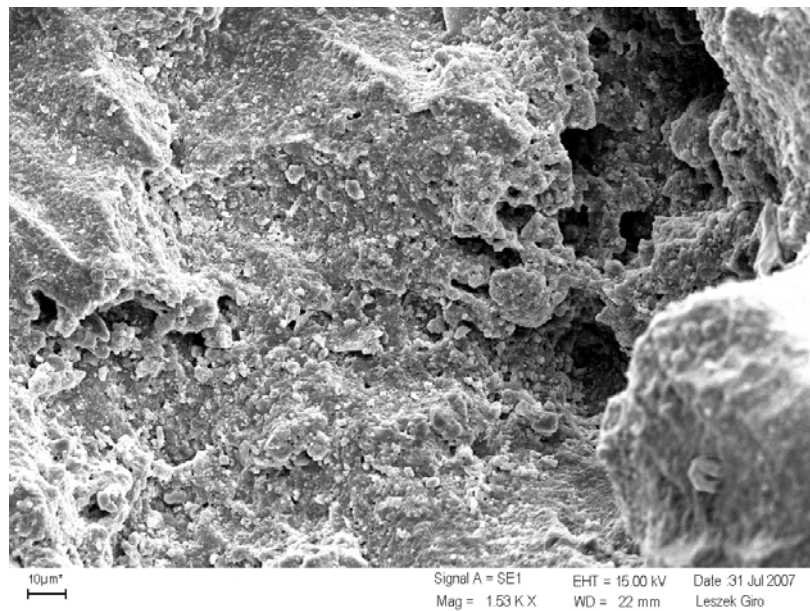
Rys. 4. Mikrofotografia SEM powierzchni chalcedonitu (powiększenie $\times 450$)

Fig. 4. SEM microphotograph of chalcedonite surface (magnification $\times 450$)



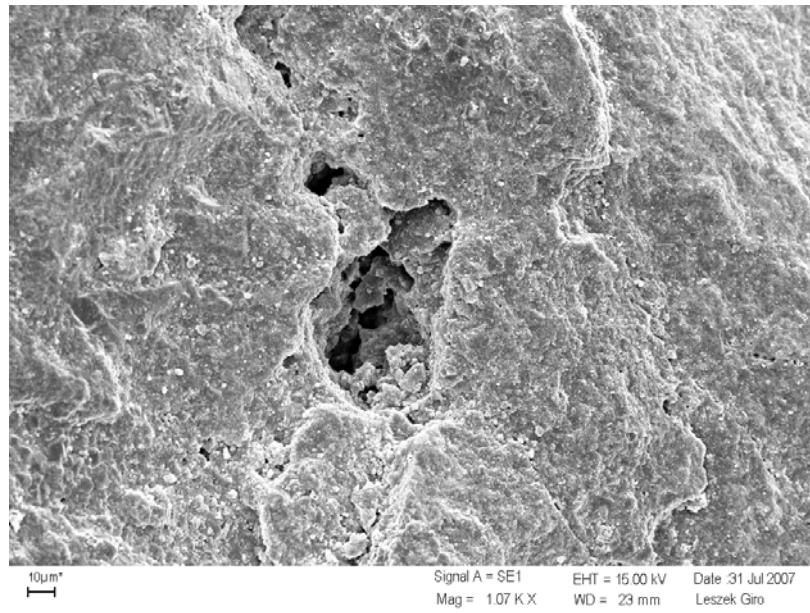
Rys. 5. Mikrofotografia SEM powierzchni chalcedonitu (powiększenie $\times 9500$)

Fig. 5. SEM microphotograph of chalcedonite surface (magnification $\times 9500$)



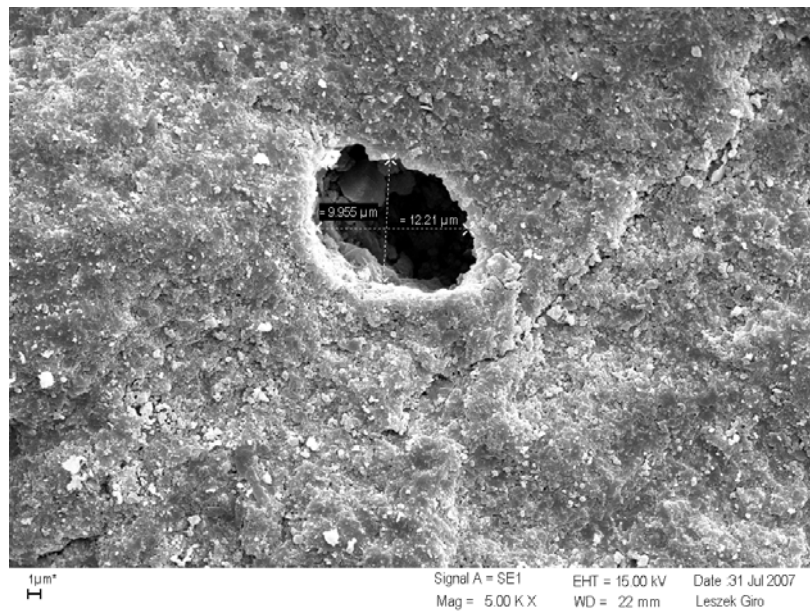
Rys. 6. Mikrofotografia SEM powierzchni chalcedonitu (powiększenie $\times 1530$)

Fig. 6. SEM microphotograph of chalcedonite surface (magnification $\times 1530$)



Rys. 7. Mikrofotografia SEM powierzchni chalcedonitu (powiększenie $\times 1070$)

Fig. 7. SEM microphotograph of chalcedonite surface (magnification $\times 1070$)



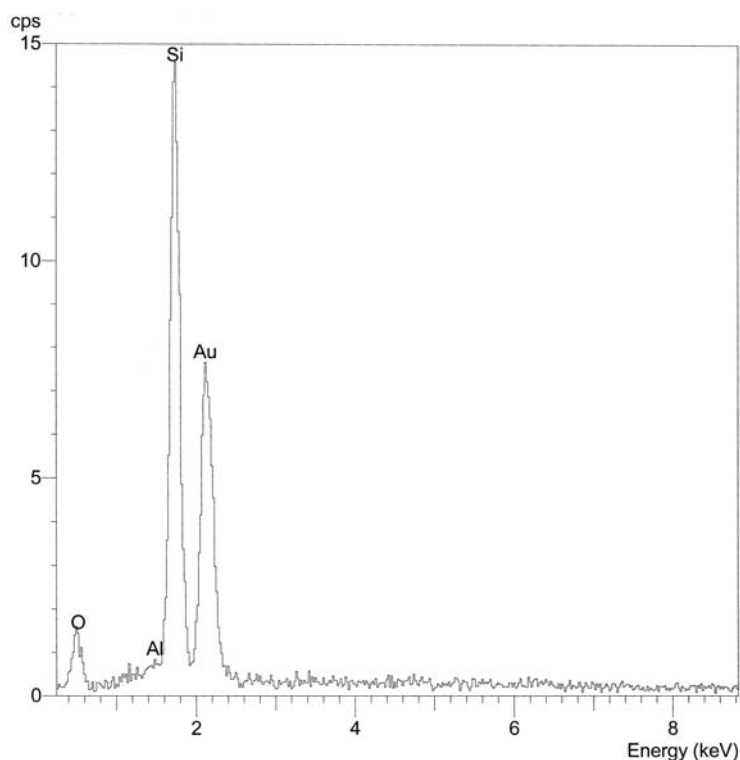
Rys. 8. Mikrofotografia SEM powierzchni chalcedonitu (powiększenie $\times 5000$)

Fig. 8. SEM microphotograph of chalcedonite surface (magnification $\times 5000$)

Materiał badawczy stanowiło kruszywo filtracyjne o nazwie handlowej „Chalcedonit standard”, wyszlamowane i przesiane dla uzyskania granulacji z zakresu $0,8-1,25 \cdot 10^{-3}$ m.

Podczas badań mikroskopowych udało się zaobserwować różnice w strukturze ziaren jednej próbki chalcedonitowego kruszywa filtracyjnego. Na rysunku 1 wyraźnie widać porowate ziarno chalcedonitu, natomiast rysunek 2 przedstawia ziarno chalcedonitu o strukturze zwartej. Ziarna porowate charakteryzują się rozbudowaną i niejednorodną powierzchnią zewnętrzną (rys. 3, 4 i 5). Ziarna chalcedonitu o niskiej porowatości posiadają zdecydowanie bardziej gładką i mniej rozwiniętą powierzchnię (rys. 6, 7 i 8). W badanym materiale zaobserwowano szczeliny i makropory, widoczne w dużej ilości dla ziaren porowatych na rysunku 5 oraz nieliczne dla ziaren nieporowatych na rysunkach 7 i 8. Pozostałości igieł można obserwować na rysunkach 3 i 4. Badanie techniką EDS przeprowadzone dla powierzchni chalcedonitu naturalnego wykazało jedynie obecność krzemionki, o czym świadczą spektra pierwiastków krzemu i tlenu widoczne na rysunku 9 (sygnał dla złota wynika z preparatyki materiału i należy go pominąć w interpretacji).

Z punktu widzenia technologii uzdatniania wody i oczyszczania ścieków szara odmiana chalcedonitu wydaje się być bardziej przydatna, ponieważ wytworzone z niej złożo filtracyjne będzie charakteryzowało się większą porowatością, co może przełożyć się na zwiększoną



Rys. 9. Spektrum rentgenowskie powierzchni chalcedonitu

Fig. 9. X-ray spectrum of chalcedonite surface

pojemność masową względem zatrzymywanych domieszek i zanieczyszczeń. W przypadku złóż biologicznych zwiększona porowatość będzie sprzyjała bardziej intensywnemu zasiedlaniu przez mikroorganizmy. Równie ważnym parametrem złoża filtracyjnego jest jego odporność na ścieranie podczas płukania wstecznego. Pod tym względem odmiana szara teoretycznie może być gorszym surowcem niż odmiana mlecznoniebieska, charakteryzująca się większą twardością (brakuje publikacji badań dotyczących ścieralności chalcedonitowych złóż filtracyjnych). W praktyce rozdrobnione frakcje chalcedonitu, zwyczajowo nazywane piaskami chalcedonitowymi i stosowane jako wypełnienia filtracyjne, są materiałem uśrednionym, w skład którego wchodzi obydwie odmiany, na co wskazują wyżej przedstawione badania mikroskopowe.

3. Właściwości fizykochemiczne chalcedonitu

Chalcedonit pod względem chemicznym jest praktycznie jednorodny, ponieważ zawartość krzemionki w skale przekracza 94% wag. W ilościach zdecydowanie niższych chalcedonit zawiera tlenki żelaza, glinu oraz pierwiastków alkalicznych i pierwiastków ziem alkalicznych, a także substancje organiczne i wodę, określane jako strata przy prażeniu (tab. 1). Skład chemiczny chalcedonitu w różnych badaniach przedstawia się podobnie i tendencja udziału poszczególnych związków jest zachowana. Drobne różnice wynikają prawdopodobnie z niejednorodności złoża oraz ze sposobu przygotowania prób do analizy (płukanie, kruszenie). Jedynie wyniki badań zawarte w analizie 4 tabeli 1 charakteryzują się większą rozpiętością, szczególnie w przypadku zawartości krzemionki, tlenku glinu i straty przy prażeniu. Jest to spowodowane tym, że próbki pochodziły ze składowanych w osadniku odpadowych frakcji chalcedonitu o uziarnieniu ≤ 2 mm, które zawierały domieszkę minerałów ilastych.

Na podstawie pomiarów adsorpcji argonu w temperaturze 77 K, wykonanych w Akademii Górniczo Hutniczej, powierzchnia właściwa chalcedonitu została oceniona na 3,16 m²/g dla próbki o średnicy ziaren 2–3 mm i 3,43 m²/g dla próbki o średnicy ziaren 3–4 mm (Tchórzewska i in. 1991). Do obliczeń wykorzystano dane badawcze oraz prostoliniową formę równania izotermi BET. Badania porowatości chalcedonitu prowadzone w porozymetrze rtęciowym wykazały, że całkowita objętość porów wynosi 0,04 cm³/g w zakresie promieni wielkości $5 \cdot 10^{-9}$ – $7,5 \cdot 10^{-6}$ m. Powierzchnia chalcedonitu posiada charakter hydrofilowy, co zostało potwierdzone w badaniu sorpcji par wody (Tchórzewska i in. 1991). W pracy Ratajczaka i Wyszomirskiego (1991) na podstawie pomiarów adsorpcji argonu i przy zastosowaniu równania BET powierzchnię właściwą chalcedonitu oceniono na 3,25–8,67 m²/g. Badania Michel (2008) potwierdzają ten rząd wielkości powierzchni właściwej chalcedonitu. Pomiar adsorpcji azotu w temperaturze 77,4 K na materiale o granulacji 0,8–1,25 mm, odgazowanym w temperaturze 473 K, oraz wykorzystanie prostoliniowej formy równania BET pozwoliły na obliczenie powierzchni właściwej chalcedonitu, która wynosiła 6,13 m²/g. Jest to stosunkowo mała powierzchnia w porównaniu do takich mate-

TABELA 1

Skład chemiczny chalcedonitu* i jego odpadowych frakcji** (% wag.)

TABLE 1

Chemical composition of chalcedonite* and its waste fractions** (wt.%)

	Źródło badań			
	* 1	* 2	* 3	** 4
SiO ₂	96,36–98,73	94,35–95,07	94,35–99,54	77,82–95,77
Al ₂ O ₃	0,12–0,47	1,56–2,70	0,40–3,69	1,47–11,63
Fe ₂ O ₃	0,15–1,99	0,25–0,36	0,12–0,49	0,21–3,11
CaO	0,19–0,30	0,90–1,20	0,01–0,10	0,44–1,63
MgO	n.b.	0,06–0,33	0,01–0,04	0,10–0,53
K ₂ O	n.b.	0,12–0,34	0,06–0,42	0,33–1,38
Na ₂ O	0,03–0,23	0,10	0,01–0,04	
TiO ₂	0,06–0,16	n.b.	0,01–0,23	n.b.
strata przy prażeniu	0,38–0,84	1,31–1,88	0,89–1,28	1,60–4,83

n.b. – nie badano

1. Instytut Geologiczny w Warszawie 1953 r. (Morawiecki 1955)
2. Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie, Oddział Mineralnych Materiałów Budowlanych w Krakowie 1990 r. (Kosk i in. 1995)
3. Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie 1991 r. (Ratajczak, Wyszomirski 1991)
4. Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie, Oddział Mineralnych Materiałów Budowlanych w Krakowie 2005 r. (Kosk 2010)

riałów jak diatomity, zeolity czy węgle aktywne. Całkowita objętość porów w chalcedonicie w zakresie średnic $1,7 \cdot 10^{-9}$ – $0,3 \cdot 10^{-6}$ m, wyznaczona metodą BJH, wynosi $0,033 \text{ cm}^3/\text{g}$. Materiał badawczy posiadał strukturę mezoporowatą o stosunkowo dużej jednorodności porów, mających najbardziej prawdopodobną średnicę w zakresie $2\text{--}4 \cdot 10^{-9}$ m (20–40 Å) (Michel 2009).

Gęstość właściwa piasku chalcedonitowego jest porównywalna z gęstością piasku kwarcowego i wynosi 2602 kg/m^3 , a gęstość nasypowa dla frakcji o średnicy ziaren z zakresu $0,315\text{--}5,0 \text{ mm}$ wynosi 907 kg/m^3 . Po zagęszczeniu gęstość nasypowa materiału wzrasta do wartości 1066 kg/m^3 (Siwiec 2007). Wytrzymałość na ściskanie surowca w stanie powietrzno-suchym określono na $56,3\text{--}127,2 \text{ MPa}$ (Tchórzewska, Pabis 1997). Twardość skały w skali Mohsa wynosi 6–7, nasiąkliwość 3,4–14,6%, ścieralność w bębnie Devala 5,7–13,4%, a na tarczy Boehmego $0,11\text{--}0,42 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ (Kosk i in. 1995).

4. Kierunki zastosowania chalcedonitu

Użytkownikiem złoża Teofilów jest kopalnia Inowłódz, należąca do Mikrosil Sp. z o.o. Złoże eksploatowane jest wgłębnie, systemem ścianowym. Przeróbka urobku polega na wielokrotnym kruszeniu i przesiewaniu zakończonym suszeniem, co umożliwia przygotowanie pozbawionego wilgoci materiału o odpowiednich frakcjach. Produktem końcowym jest piasek chalcedonitowy o uziarnieniu 0,8–2,0 mm oraz żwir o następujących zakresach granulacji: 2,0–4,0 mm, 4,0–8,0 mm, 8,0–16,0 mm i 16,0–32,0 mm. Chalcedonitowy piasek i żwir posiadają atest higieniczny PZH, wydany 31 lipca 2008 r. (microsil.com.pl). Na terenie kopalni zgromadzono ponad 1,2 mln m³ odpadu chalcedonitowego o granulacji $\leq 2 \cdot 10^{-3}$ m, który zdeponowano w osadnikach (Kosk 2010).

Chalcedonit jest skałą unikalną z racji niewielkiego rozprzestrzenienia, posiada właściwości wielosurowcowe i jako taki powinien być objęty szczególną ochroną w celu pełnego i optymalnego wykorzystania. W drugiej połowie ubiegłego wieku podejmowane były próby zastosowania chalcedonitu do produkcji krzemionkowych materiałów ogniotrwałych. Ostatecznie jednak surowiec uznano za nieodpowiedni z uwagi na konieczność jego wzbogacania i stosowania mineralizatorów w celu zapewnienia wyższego stopnia trydymityzacji i zmniejszenia zawartości krystobalitu (Ratajczak, Wyszomirski 1991; Kosk 2002; Wyszomirski, Galos 2007). Prace nad otrzymywaniem krystobalitu z odpadowych frakcji chalcedonitu prowadziła Kosk (2002). Chalcedonit okazał się materiałem mniej energochłonnym niż dotychczas stosowany kwarc, ponieważ wymagana temperatura przemiany była niższa, a czas pracy pieca krótszy.

Kruszywo chalcedonitowe jest materiałem wykorzystywanym w drogownictwie, jednak zostało zdyskwalifikowane jako materiał do produkcji kruszyw kolejowych oraz kruszyw łamanych do betonów marek powyżej 250. Przyczyną była zbyt mała ścieralność i odporność na miazdzenie, zbyt duża zawartość pyłów i nasiąkliwość oraz nadmierne pochłanianie bitumu. Kruszywo chalcedonitowe uznano za odpowiednie jedynie na podbudowę dróg o ruchu lekkim i bardzo lekkim (Kosk i in. 1995; Tchórzewska i in. 1995).

W Oddziale Mineralnych Materiałów Budowlanych (dawny IMMB) Instytutu Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych przeprowadzono prace mające na celu rozpoznanie możliwości wykorzystania chalcedonitu jako surowca do produkcji cementu. Chalcedonit miał stanowić źródło krzemionki bezpostaciowej. Badany materiał uznano za przydatny do powyższych celów z uwagi na odpowiednią granulację oraz zawartość chalcedonu (Kosk i in. 1997). W pracy Ratajczaka i Wyszomirskiego (1991) zdyskwalifikowano chalcedonit jako dodatek aktywny o właściwościach puzzolanowych do produkcji cementu, dlatego że uzyskane zaprawy charakteryzowały się zbyt niską wytrzymałością.

Chalcedonit wzięto również pod uwagę jako surowiec do produkcji past i proszków do szorowania oraz płynów do mycia podwozi samochodowych. W tym celu firma Henkel przeprowadziła stosowne badania, orzekając o przydatności chalcedonitu do powyższych celów. W chemii gospodarczej ważne jest, by surowce nie zawierały w swym składzie metali

ciężkich, którym to wymaganiom odpowiada chalcedonit (Tchórzewska i in. 1991; Kosk i in. 1995; Tchórzewska, Pabis 1997).

Kolejnym z kierunków jest zastosowanie chalcedonitu jako krzemionkowego wypełniacza do produkcji farb, lakierów, emalii, kitów i szpachlówek. Odpowiednie badania prowadzono w Instytucie Przemysłu Tworzyw i Farb w Gliwicach oraz Instytucie Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie. Obydwa ośrodki zaopiniowały przydatność chalcedonitu do powyższych celów ze względu na wysoką białość i odporność chemiczną surowca (Ratajczak, Wyszomirski 1991; Kosk i in. 1995; Tchórzewska, Pabis 1997). Właściwości fizyczne, takie jak ścieralność i wytrzymałość na ściskanie, wskazują na przydatność chalcedonitu do produkcji nasypowych narzędzi ściernych (Tchórzewska i in. 1991; Kosk i in. 1995).

Odpadowe frakcje chalcedonitu są wartościowym surowcem do produkcji tworzywa perlitopodobnego, którego sposób wytwarzania opracowano w OMMB. Jednym z potencjalnych zastosowań testowanego materiału jest filtracja (Kosk 2010). Mułek chalcedonitowy był również poddawany badaniom jako źródło reaktywnej krzemionki do syntezy wollastonitu na drodze reakcji w fazie stałej (Puff 2001). Potwierdzono jego przydatność do tego celu, choć jako materiał odpadowy wymagał odpowiedniego przygotowania przed włączeniem do procesu technologicznego poprzez szlamowanie. Syntetyczny wollastonit wyprodukowany z surowców odpadowych jest materiałem, który może stanowić wartościowy dodatek do mas ceramicznych (Puff, Strachowski 2001), a także być wykorzystany do spiekania ceramiki wollastonitowej, znajdującej zastosowanie przy wytwarzaniu materiałów termoizolacyjnych (Puff 2003). Wstępne badania prowadzone przez Sałacińskiego i Puff (2007) wskazują na możliwość zastosowania mułków chalcedonitowych jako źródła krzemionki bezpostaciowej do syntezy mullitu, wykorzystywanego do wytwarzania materiałów wysokoogniotrwałych. Ważnym aspektem wymienionych prac jest to, że prowadzą do opracowania sposobu zagospodarowania wydobytego materiału mineralnego, który jako frakcja odpadowa gromadzony jest na składowisku. Są to działania ukierunkowane na ochronę środowiska poprzez wykorzystanie materiału odpadowego i ograniczenie powierzchni terenu zajmowanej przez składowisko.

4.1. Zastosowanie chalcedonitu w technologii uzdatniania wody

Chalcedonit okazał się być również interesującym materiałem do zastosowania w technologii uzdatniania wody. Pierwsze badania w tym kierunku rozpoczęto w latach pięćdziesiątych ubiegłego wieku, w Krakowskim Przedsiębiorstwie Wodociągów i Kanalizacji na wniosek OMMB. Dotyczyły one określenia skuteczności uzdatniania wody w procesie filtracji kontaktowej na złożu zbudowanym z chalcedonitu. Na filtrze ze złożem o wysokości około 1 m uzdatniano wodę z rzeki Rudawa po uprzedniej koagulacji siarczanem glinu(III), żelaza(III) i żelaza(II) oraz mlekiem wapiennym i krzemionką aktywną. Uzyskano dobre efekty obniżenia wartości takich parametrów jakości wody jak: żelazo og., barwa, mętność i utlenialność. Centralne Laboratorium Krakowskiego Przedsiębiorstwa Wodociągów i Ka-

nalizacji podało, że złoża chalcedonitowe bardzo dobrze nadaje się do uzdatniania wód żaźelazionych, po uprzednim ich napowietrzeniu (Kosk i in. 1995; Tchórzewska i in. 1995; Kosk i in. 2000; Tchórzewska i in. 2001).

Kontynuacją były kilkumiesięczne badania uzdatniania wody powierzchniowej w skali półprzemysłowej, prowadzone na filtrze pospiesznym o wypełnieniu chalcedonitowym oraz na filtrze odniesienia, zawierającym mieszankę piasku i masy aktywnej (nie podano jakiej). Dla obu filtrów obserwowano zadowalające efekty usunięcia z wody zanieczyszczeń organicznych, identyfikowanych jako chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT), absorpcja UV i barwa. Filtr chalcedonitowy trzykrotnie skuteczniej usuwał plankton z wody rzecznej niż filtr piaskowy i charakteryzował się dłuższym o 25% cyklem filtracyjnym (Kosk i in. 1995; Tchórzewska i in. 1995; Kosk i in. 2000; Tchórzewska i in. 2001).

W roku 2003, w Zakładzie Wodociągów i Kanalizacji Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego, rozpoczęto badania nad zastosowaniem chalcedonitu w procesach uzdatniania wód podziemnych. Eksperyment odbywał się w Naukowo-Badawczej Stacji Wodociągowej SGGW, gdzie prowadzono filtrację czwartorzędowej wody podziemnej w kolumnie z wypełnieniem chalcedonitowym. Woda charakteryzowała się ponadnormatywną zawartością żelaza i manganu, a przed procesem filtracji była poddawana napowietrzeniu. Chalcedonit wykazywał skuteczność w odfiltrowywaniu z wody utlenionego żelaza(III), natomiast nie obserwowano zdolności adsorpcyjnych, czy katalitycznych chalcedonitu względem manganu(II) zawartego w uzdatnianej wodzie. Badania wykazały, że prawidłowe przygotowanie granulacji złoża chalcedonitowego poprawiało jego właściwości filtracyjne i efektywność uzdatniania wody (Siwiec i in. 2004).

Badania prowadzone przez Jeź-Walkowiak i in. (2004) w Stacji Uzdatniania Wody we Wrześni miały na celu porównanie efektywności pracy złoża chalcedonitowego z powszechnie stosowanym złożem antracytowo-piaskowym. Woda podziemna charakteryzowała się ponadnormatywną zawartością żelaza(II) i manganu(II). Proces filtracji poprzedzany był napowietrzeniem wody. Stwierdzono, że oba złoża cechuje podobna i bardzo wysoka zdolność do usuwania utlenionego żelaza(III) z wody. Mangan(II) do wartości normatywnych był usuwany na złożach dopiero po odpowiednim wpracowaniu materiału filtracyjnego, polegającym na samoistnym pokryciu ziaren tlenkami manganu. Autorzy zwracają uwagę na uzyskiwanie wyższych pojemności masowych na złożu chalcedonitowym i korzystniejsze warunki jego płukania w porównaniu ze złożem antracytowo-piaskowym.

Konsekwencją tych prac było zastosowanie chalcedonitu jako wypełnienia filtrów w Stacji Uzdatniania Wody Nowy Folwark, ujmującej wodę z utworów trzeciorzędowych o ponadnormatywnych stężeniach żelaza(II) i manganu(II). Doniesienia z eksploatacji sugerują, że chalcedonit okazał się lepszym materiałem filtracyjnym niż dotychczas stosowany piasek kwarcowy, usuwając mangan(II) z wody do wartości normatywnych po 80 dniach wpracowania złoża filtracyjnego (Weber, Szambelańczyk 2006 a).

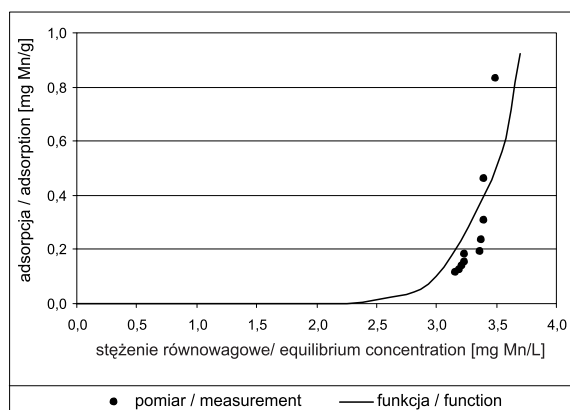
Podczas modernizacji Stacji Uzdatniania Wody „Granica” w Świnoujściu część filtrów pierwszego i drugiego stopnia wypełniono chalcedonitem. Pozwoliło to na uzyskanie większych pojemności masowych zatrzymywanych domieszek i zanieczyszczeń na filtrach

chalcedonitowych, bardzo wysoką efektywność odżelaziania oraz usuwanie manganu(II) z wody do wartości normatywnych po 30–40 dniach wpracowania (Weber, Deresiński 2007). W innych badaniach, przy zastosowaniu niskich prędkości filtracji rzędu 0,033 m/s (2 m/h), satysfakcjonujący efekt odmanganiania wody podziemnej, na złożu chalcedonitowym w filtrach technicznych, uzyskano już po 27 i 30 dniach (Sozański i in. 2007). Najkrótszy okres wpracowania chalcedonitu, trwający 15 dni, odnotowano dla złoża zaszczipianego popłuczynami z filtra odmanganiającego, które również eksploatowano przy niskiej prędkości filtracji, około 0,042 m/s (2,5 m/h) (Weber, Szambelańczyk 2006b).

Wysoka przydatność złoża chalcedonitowego do odżelaziania i odmanganiania wody przejawia się głównie występowaniem w filtrze strefy odżelaziania o małej wysokości, stosunkowo niedługim czasem wpracowania do efektywnego usuwania manganu, a także dobrymi właściwościami hydraulicznymi materiału, pozwalającymi na uzyskanie dużych pojemności masowych na filtrze oraz długich cykli filtracyjnych. Stąd wiele pozytywnych wdrożeń, m.in.: w Stacji Uzdatniania Wody „Zduny” zaopatrującej w wodę miasto i gminę Krotoszyn, SUW przy ul. Jana Pawła II w Namysłowie, SUW w Piotrowicach Małych k. Nałęczowa, SUW Grzybowo, SUW Gozdowo, SUW Pelplin, SUW Malczew (microsil.com.pl).

Struktura materiału filtracyjnego, jakim jest chalcedonit, jego porowatość oraz rozbudowana zewnętrzna powierzchnia ziaren mogą przyczynić się do swobodnego rozwoju błony biologicznej. Umożliwia to uzdatnianie wody podziemnej charakteryzującej się ponadnormatywną zawartością jonu amonowego na złożu chalcedonitowym, na którym zachodzi proces nityfikacji. Czas rozwoju mikroflory do aktywnego rozpoczęcia procesu nityfikacji, przejawiającego się obniżeniem stężenia jonu amonowego do wartości normatywnych, wynosi kilkadziesiąt dni. W zależności od specyficznych warunków w układzie uzdatniania wpracowanie złoża chalcedonitowego wynosiło około 25 dni w SUW „Nowy Folwark” we Wrześni (Weber, Szambelańczyk 2006a) i 60 dni w SUW „Odra” w Świnoujściu (Sozański i in. 2008). Na materiale chalcedonitowym można efektywnie prowadzić proces nityfikacji osobno lub jednocześnie z procesami odżelaziania i odmanganiania.

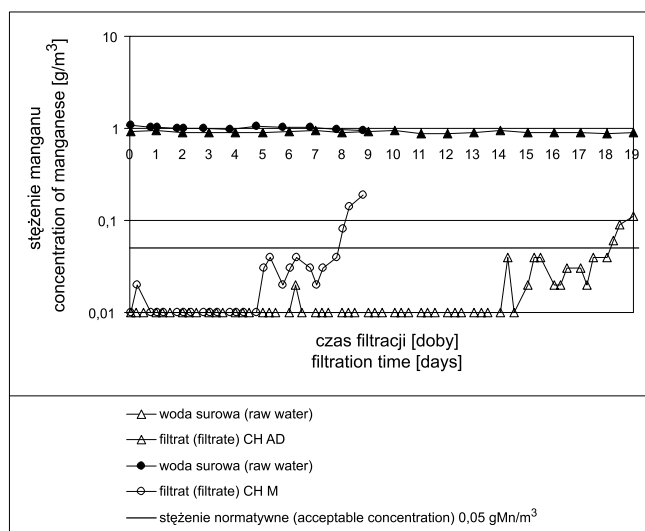
Powyższe informacje wskazują na to, że chalcedonit może znaleźć zastosowanie w technologii uzdatniania wody głównie jako skuteczny materiał filtracyjny. Chalcedonit nie posiada właściwości adsorpcyjnych ani katalitycznych, skutkiem czego nie nadaje się do usuwania na istotnym poziomie zanieczyszczeń rozpuszczonych w wodzie. Z prac Michel (2008a, b) wynika, że usuwanie manganu(II) z roztworów wodnych na chalcedonicie naturalnym praktycznie nie zachodzi. O bardzo słabych oddziaływaniach adsorbent-adsorptyw świadczy wklęsły kształt izotermy, którą przedstawiono na rysunku 10. Dane doświadczalne opisano równaniem izotermy Freundlicha, co potwierdza, że w badanym układzie dochodzi do słabej wielowarstwowej sorpcji fizycznej. Współczynniki równania izotermy wynoszą: $n \cdot 10^{-6}$ i $k \cdot 0,094$, a kwadrat współczynnika determinacji jest równy 0,88 (Michel 2008b). Z drugiej strony chalcedonit stanowi doskonały nośnik dla różnego rodzaju tlenków tym bardziej, że modyfikacja powierzchni nie zmienia znacząco jego struktury, pozwalając tym samym na zachowanie pierwotnych, znakomych właściwości filtracyjnych



Rys. 10. Adsorpcja Mn(II) na chalcedonicie – izoterma Freundlicha (Michel 2008b)

Fig. 10. Adsorption of Mn(II) on chalcedonite – Freundlich isotherm (Michel 2008b)

(Michel 2009). Prowadzono szerokie badania nad możliwością modyfikacji powierzchniowej chalcedonitu tlenkami manganu i zastosowaniem go jako złoża aktywnego chemicznie w procesie odmanganiania wody (Michel 2008a, b; Michel i in. 2008; Michel 2009). Pozytywne rezultaty badań wskazują na to, że chalcedonit można z powodzeniem modyfikować tlenkami manganu przy zastosowaniu różnych technik impregnacji. Otrzymane materiały umożliwiają usuwanie manganu(II) z wody z wysoką efektywnością bez konieczności długotrwałego wpracowywania filtru. Zdolność utleniania manganu(II) (określona



Rys. 11. Efektywność usuwania Mn(II) z wody podziemnej na złożu chalcedonitowym, modyfikowanym metodami Al-Degs (CH AD) i Michel (CH M) (Michel i in. 2008; Michel 2009)

Fig. 11. Effectiveness of Mn(II) removal from groundwater by chalcedonite bed, modified with methods of Al-Degs (CH AD) and Michel (CH M) (Michel et al. 2008; Michel 2009)

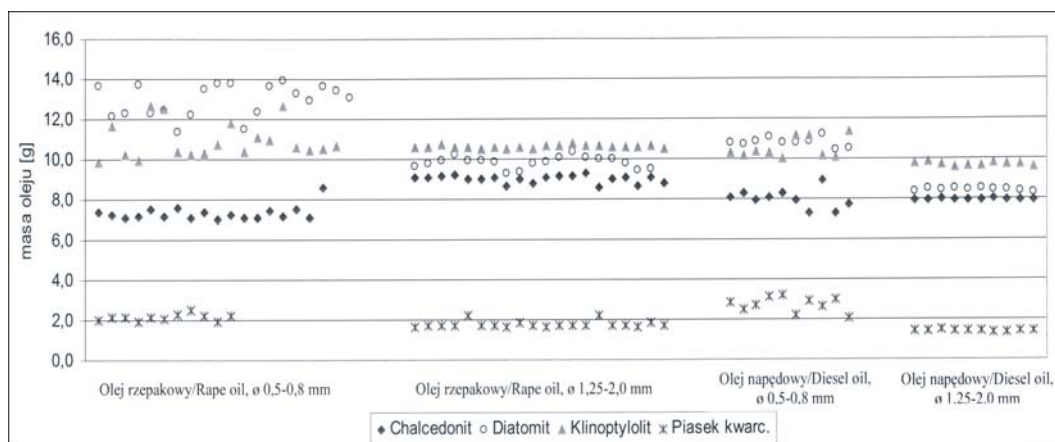
w warunkach przepływowych) zależy od metody modyfikacji chalcedonitu i zawiera się w przedziale 0,76–4,01 kg Mn/m³ złoża (Michel i in. 2008; Michel 2009). Usuwanie manganu(II) w procesie filtracji przez dwie odmiany chalcedonitu modyfikowanego pokazano na rysunku 11. Chalcedonit modyfikowany jako materiał aktywny chemicznie wymaga okresowej regeneracji substancją utleniającą. Jest bardzo prawdopodobne, że chalcedonit okaże się równie dobrym nośnikiem dla innego rodzaju tlenków i znajdzie zastosowanie w inżynierii sanitarnej oraz w innych gałęziach gospodarki.

4.2. Zastosowanie chalcedonitu w technologii oczyszczania ścieków

Innym kierunkiem jest wykorzystanie chalcedonitu do oczyszczania ścieków komunalnych. Jest to obszar stosunkowo mało rozpoznany, w przeciwieństwie do uzdatniania wody z wykorzystaniem tego materiału. Przeprowadzone zostały prace nad zastosowaniem chalcedonitowego złoża filtracyjnego jako ostatniego stopnia oczyszczania ścieków (tzw. doczyszczanie ścieków). W badaniach Jeż-Walkowiak i in. (2007) złoże wypełnione chalcedonitem umożliwiało bardzo skuteczne usuwanie zawiesiny oraz mętności ze ścieków oczyszczonych, doprowadzanych z oczyszczalni mechaniczno-biologicznej we Wrześni. Proces cedzenia zawiesiny pociągał za sobą obniżenie w ściekach doczyszczonych takich parametrów jak azot organiczny, fosfor organiczny i pięciodobowe biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT₅), które jest wskaźnikiem zanieczyszczenia materiału poddającego się rozkładowi biologicznemu. Rozpuszczone frakcje biogenów oraz związków organicznych nie były usuwane przez złoże, co wskazuje na to, że w badanym układzie nie zachodziły procesy adsorpcji i biosorpcji. Powyższe badania potwierdzają bardzo dobre właściwości filtracyjne kruszywa chalcedonitowego.

Porowata struktura chalcedonitu jest korzystnym czynnikiem, który może ułatwiać rozwój aktywnej błony, powodując intensyfikację procesu biologicznego oczyszczania ścieków. Może wynikać stąd idea nowych obszarów badań nad zastosowaniem chalcedonitu jako wypełnienia złóż biologicznych, stosowanych w oczyszczalniach ścieków.

Pochodne ropy naftowej oraz oleje spożywcze są źródłem skażenia środowiska naturalnego. Do usuwania rozlewów olejowych z powierzchni utwardzonych szczególne zastosowanie posiadają sorbenty, takie jak klinoptylolit czy diatomit. Również chalcedonit może być brany pod uwagę jako potencjalny materiał sorpcyjny związków ropopochodnych oraz olejów spożywczych (Michel 2006). Wyniki prac przedstawiono na rysunku 12. Piasek chalcedonitowy o granulacjach 0,5–0,8 mm i 1,25–2,0 mm wykazywał dobrą zdolność sorpcji oleju napędowego oraz rzepakowego na poziomie 140–180 g oleju/kg złoża i okazał się być sorbentem o skuteczności porównywalnej z diatomitem i klinoptylolitem (Michel 2006). Podczas eksperymentu obserwowano znaczną różnicę między czasem nasączenia chalcedonitu przez olej napędowy i rzepakowy. Podczas sorpcji oleju napędowego zwilżanie zachodziło natychmiast, natomiast olej rzepakowy, charakteryzujący się bardzo dużą lepkością bezwzględną, zwilżał materiał mineralny powoli. Impregnacja powierzchni



Rys. 12. Masy olejów zatrzymane przez materiał mineralny o granulacji 0,5–0,8 mm i 1,25–2,0 mm (Michel 2006)

Fig. 12. Weight of oils retained by the mineral material with grain size 0.5–0.8 mm and 1.25–2.0 mm (Michel 2006)

chalcedonitu surfaktantem jest jednym z możliwych rozwiązań poprawiających jego zdolności sorpcyjne względem zanieczyszczeń olejowych.

Podsumowanie

Chalcedonit jest materiałem o bardzo dużym potencjale do zastosowania w inżynierii sanitarnej, głównie jako materiał filtracyjny. Wykazuje on wysoką przydatność do oczyszczania wody ze związków żelaza(III). Charakteryzuje się niewielką powierzchnią właściwą 3–6 m²/g i całkowitą objętością porów 0,03–0,04 cm³/g. Nie posiada znaczących właściwości adsorpcyjnych ani katalitycznych, dlatego efektywne odmanganianie wody na złożu chalcedonitowym może zachodzić dopiero po sztucznej modyfikacji lub naturalnym wpracowaniu materiału, w wyniku czego jego ziarna pokrywają się tlenkami manganu. Chalcedonit jest bardzo dobrym nośnikiem tlenków manganu. Struktura materiału filtracyjnego, jego porowatość oraz rozbudowana zewnętrzna powierzchnia ziaren przyczyniają się do swobodnego rozwoju błony biologicznej, dlatego na złożu chalcedonitowym zachodzi skuteczne usuwanie azotu amonowego z wody w procesie nityfikacji. Chalcedonit może być brany pod uwagę jako sorbent do usuwania rozlewów olejowych oraz jako wypełnienie filtracyjne na ostatnim stopniu oczyszczania ścieków komunalnych. Znalazł również zastosowanie w wytwarzaniu past, proszków do szorowania, nasypowych narzędzi ściernych, jako wypełniacz do produkcji farb, lakierów, emalii, kitów i szpachlówek oraz surowiec do syntezy tworzywa perlitopodobnego, krystobalitu, wollastonitu oraz mullitu. Z racji niewielkiego rozprzestrzenienia w Polsce chalcedonit jest skałą unikalną, która posiada właściwości wielosuwrowcowe i wymaga objęcia szczególną ochroną w celu pełnego i optymalnego wykorzystania.

LITERATURA

- Jeż-Walkowiak J., Sozański M.M., Weber Ł., 2004 – Wykorzystanie piasku chalcedonitowego do uzdatniania wody podziemnej z ujęcia wrzesińskiego. Materiały z Konferencji Naukowo-Technicznej „Sanitacja Wsi”, Warszawa-SGGW 2004.
- Jeż-Walkowiak J., Dymaczewski Z., Weber Ł., 2007 – Filtracja przez złożo chalcedonitowe, ścieków biologicznie oczyszczonych. XIII Konferencja Naukowo-Techniczna, Białowieża 2007; Komitet Inżynierii Środowiska PAN-Lublin.
- Kosk I., Pabis J., Tchórzewska D., 1995 – Ocena jakościowo-ilościowa poszczególnych odmian surowców krzemionkowych występujących w złożu „Teofilów” i produktów jego przeróbki. Projekt celowy Nr 7 7668 94 C/1969, IMMB Kraków.
- Kosk I., Pabis J., Tchórzewska D., 1997 – Rozpoznanie możliwości wykorzystania chalcedonitu jako dodatku surowca krzemonośnego do produkcji cementu. Praca IMMB Kraków.
- Kosk I., Nieć M., Pabis J., Tchórzewska D., 2000 – Propozycje wykorzystania chalcedonitu w oczyszczaniu wód. *Aura* 3/2000, s. 10–11.
- Kosk I., 2002 – Niekonwencjonalne technologie przetwarzania i nowe zastosowania niektórych surowców mineralnych. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, t. 18, z. 1, s. 5–24.
- Kosk I., 2010 – Kompleksowe zagospodarowanie odpadowych surowców chalcedonitowych z osadników kopalni Inowłódz w ochronie środowiska oraz w przemyśle materiałów budowlanych. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, t. 26, z. 1, s. 5–22.
- Michel M.M., 2006 – Sorpcja oleju na złożach mineralnych. *Przegląd Naukowy Inżynieria i Kształtowanie Środowiska SGGW*, Zeszyt 1 (33), s. 95–102.
- Michel M.M., 2008a – Zastosowanie chalcedonitu w procesach usuwania manganu z wód podziemnych. Rozprawa doktorska, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie.
- Michel M.M., 2008b – Usuwanie jonów manganu(II) z roztworów wodnych na chalcedonicie naturalnym i modyfikowanym. VIII Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna „Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód” Poznań-Gniezno, materiały konferencyjne t. I, s. 557–569.
- Michel M.M., Kiedrzyńska L., Tyszkowski E., 2008 – Badania skuteczności odmanganiania wody podziemnej na modyfikowanym chalcedonicie i masie katalizycznej Purolite MZ-10. *Ochrona Środowiska* Vol. 3, Nr 3, s. 15–20.
- Michel M.M., 2009 – Odmanganianie wody podziemnej na modyfikowanym chalcedonicie. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* Nr 4, s. 22–26.
- Morawiecki A., 1955 – O chalcedonicie spongiolitowym z nad Pilicą. *Archiwum Mineralogiczne*, t. XIX, z. 1, s. 89–129.
- Puff Z., 2001 – Badania nad syntezą wollastonitu z krajowych surowców odpadowych pochodzenia mineralnego. *Szkło i Ceramika*, r. 52 (1), s.28–31.
- Puff Z., Strachowski T., 2001 – Próby otrzymania tworzyw ceramicznych zawierających syntetyczny wollastonit uzyskany z odpadowych surowców pochodzenia naturalnego. *Szkło i Ceramika*, r. 52 (6), s.34–37.
- Puff Z., 2003 – Próby wytwarzania spieków ceramicznych z syntetyzowanego wollastonitu. *Szkło i Ceramika*, r. 54, s.22–24.
- Ratajczak T., Wyszomirski P., 1991 – Charakterystyka mineralogiczno-surowcowa chalcedonitów spongiolitowych z Teofilowa nad Pilicą. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, t. 7, z. 1, s. 65–84.
- Różycki S.Z., 1946 – Jurajskie skały krzemionkowe nad Pilicą i ich znaczenie praktyczne. *Biuletyn Instytutu Geologicznego* nr 29, s. 3–13.
- Sałaciński R., Puff Z., 2007 – Wykorzystanie kopalin towarzyszących i mineralnych surowców odpadowych w technologii ceramicznej. *Szkło i Ceramika*, r. 58 (6), s.32–37.
- Sozański M.M., Jeż-Walkowiak J., Weber Ł., Szambelańczyk K., 2007 – Badania w skali pilotowej i technicznej odżelaziania i odmanganiania wód podziemnych w procesie filtracji przez złoża chalcedonitowe. *Instal* Nr 10, s. 60–64.
- Sozański M.M., Weber Ł., Jeż-Walkowiak J., 2008 – Usuwanie jonów amonowych z wody podziemnej. Badania pilotowe na stacji uzdatniania wody „Odra” w Świnoujściu. VIII Międzynarodowa Konferencja

- Naukowo-Techniczna „Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód” Poznań-Gniezno, materiały konferencyjne t. I, s. 683–697.
- Siwiec T., Michel M.M., Granops M., 2004 – Badanie efektywności uzdatniania wody na złożu chalcedonitowym oraz badanie wybranych parametrów chalcedonitu. VI Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna „Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód” Poznań, t. 2, s. 185–194.
- Siwiec T., 2007 – Warunki płukania jednowarstwowych i dwuwarstwowych filtrów pospiesznych. Rozprawy Naukowe i Monografie, Warszawa, Wydawnictwo SGGW.
- Tchórzewska D., Kosk I., Pabis J., 1991 – Analiza własności surowcowej chalcedonitu w oparciu o jego skład petrograficzny i chemizm celem wykorzystania w różnych technologiach produkcji. Sprawozdanie z pracy naukowo-badawczej nr 4.2-07/5701. IMMB, Kraków.
- Tchórzewska D., Kosk I., Pabis J., 1995 – Racjonalizacja wykorzystania unikalnych złóż surowcowych. Propozycje nowych zastosowań chalcedonitu. Cement Wapno Gips 2/95, s. 55–57.
- Tchórzewska D., Pabis J., 1997 – Dodatek nr 2 do dokumentacji geologicznej złoża chalcedonitu „Teofilów” w kat. B+C1+C2. Instytut Mineralnych Materiałów Budowlanych, Kraków.
- Tchórzewska D., Pabis J., Kosk I., Nieć M., 2001 – Nowe zastosowania chalcedonitu jako sorbentu w procesie oczyszczania wód. Przegląd Geologiczny, vol. 49, nr 4, s. 303–306.
- Weber Ł., Szambelańczyk K., 2006a – Badania technologiczne nad uzdatnianiem wody podziemnej na złożach chalcedonitowych na Stacji Uzdatniania Wody Nowy Folwark. Forum Eksploatatora Nr 1 (22) s. 31–33.
- Weber Ł., Szambelańczyk K., 2006b – Metody naturalnego wpracowania złóż filtracyjnych do usuwania manganu w kontekście badań pilotowych i technicznych. Forum Eksploatatora Nr 4 (25) s. 19–22.
- Weber Ł., Deresiński P., 2007 – Stacja Uzdatniania Wody „Granica” w Świnoujściu – charakterystyka obiektu, występujące problemy, kierunki modernizacji. Forum Eksploatatora Nr 2 (29) s. 10–15.
- www.microsil.com.pl 07. 07. 2010 r.
- Wyszomirski P., Galos K., 2007 – Surowce mineralne i chemiczne przemysłu ceramicznego. Kraków, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH.

**CHARAKTERYSTYKA CHALCEDONITU ZE ZŁOŻA TEOFILÓW
POD KĄTEM MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA W TECHNOLOGII UZDATNIANIA WODY I OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW**

Słowa kluczowe

Chalcedonit, skała krzemionkowa, uzdatnianie wody, oczyszczanie ścieków

Streszczenie

Chalcedonit jest to krzemionkowa skała osadowa, która ze względu na bardzo niewielki obszar występowania zalicza się do skał unikalnych. Występuje w złożach Dęborzynka, Gapinin, Lubocz i Teofilów na Wysockoźnie Rawskiej w rejonie Tomaszowa Mazowieckiego i Nowego Miasta. Złoże Teofilów jako jedyne jest udokumentowane i obecnie eksploatowane. Powierzchnia złoża wynosi 577 437 m², a jego zasoby geologiczne zostały określone na 21,587 · 10⁶ kg (21 587,0 tys. ton). Głównym składnikiem skały jest chalcedon (69,0–96,6% obj.), natomiast kwarc, opal, wodorotlenki żelaza, piryty, związki manganu oraz minerały ilaste występują w niewielkich ilościach. Powierzchnia właściwa chalcedonitu jest stosunkowo mała i została określona na 3–6 m²/g. Chalcedonit posiada strukturę mezoporowatą o stosunkowo dużej jednorodności porów, których całkowita objętość wynosi 0,03–0,04 cm³/g. Z racji niewielkiego rozprzestrzenienia chalcedonit jest skałą unikalną, która posiada właściwości wielosuwrowcowe. Wykazuje przydatność w wytwarzaniu tworzywa perlitopodobnego, kryształitu, wollastonitu oraz mullitu. Uznany został za dobry surowiec do produkcji past, proszków do szorowania, nasypanych narzędzi ściernych oraz dobry wypełniacz do produkcji farb, lakierów, emalii, kitów i szpachlówek. Ze względu na mezoporowatą strukturę oraz rozbudowaną zewnętrzną powierzchnię ziaren chalcedonit może znaleźć zastosowanie w technologii uzdatniania wody głównie jako skuteczny materiał filtracyjny. Wysoka

przydatność złoża chalcedonitowego do odżelaziania i odmanganiania wody przejawia się głównie występowaniem w filtrze strefy odżelaziania o małej wysokości, stosunkowo niedługim czasem wpracowania do efektywnego usuwania manganu(II), a także dobrymi właściwościami hydraulicznymi materiału, pozwalającymi na uzyskanie dużych pojemności masowych na filtrze oraz długich cykli filtracyjnych. Chalcedonit jest bardzo dobrym nośnikiem tlenków manganu, a modyfikacja jego powierzchni prowadzi do wytworzenia złoża aktywnego chemicznie, które umożliwia usuwanie manganu(II) z wody z wysoką efektywnością bez konieczności wpracowania filtru. Na złożu chalcedonitowym zachodzi skuteczne usuwanie azotu amonowego z wody w procesie nityfikacji oraz oczyszczanie ścieków komunalnych. Chalcedonit również może być brany pod uwagę jako sorbent do usuwania rozlewów olejowych.

**CHARACTERISTICS OF CHALCEDONITE FROM TEOFILÓW
DEPOSIT FOR POSSIBLE USE IN TECHNOLOGY OF WATER AND WASTEWATER TREATMENT**

Key words

Chalcedonite, siliceous rock, water treatment, waste water treatment

Abstract

Chalcedonite is a diatomaceous sedimentary rock, which, on account of a very small occurrence area, is included into a group of unique rocks. It occurs at Dęborzynka, Gapinin, Lubocz and Teofilów deposits, located on the Rawska Plateau in the region of Tomaszów Mazowiecki and Nowe Miasto. The deposit in Teofilów is the only documented one and it is now being exploited. The surface of this deposit is 577 437 m² and its geological resources were determined to be 21.587 · 10⁶ kg (21 587.0 thousand tones). The main component of this rock is chalcedon (69.0–96.6 vol.%), however quartz, opal, iron hydroxides, pyrite, manganese compounds and clay minerals occur in small quantities. The active surface of chalcedonite is relatively small and it was determined as 3–6 m²/g. Chalcedonite had a mesoporous structure of a significantly high pore homogeneity, and the total volume of these pores was 0.03–0.04 cm³/g. On account of its small spatial distribution chalcedonite is a unique rock, which has multi-resource properties. It is useful for manufacturing perlite-like material, crystobalite, wollastonite and mullite. It was also found to be a valuable raw material for the production of pastes, scouring powders, grinder tools and also as good filler for the production of : paints, varnishes, enamel ware, lute and putty materials. Because of its mesoporous structure and due to extended outer surface of the grains, chalcedonite is utilized in water treatment technology, mostly as an effective filtration material. A high usefulness of chalcedonite bed for manganese and iron removal from water shows mostly the presence of a low height of iron removal zone in the filter, and it is also manifested by a relatively short time of introduction into effective manganese(II) removal, as well as by good hydraulic properties of the material, which enable to achieve high mass capacities of the filter and to reach long filtration cycles. Chalcedonit is a very good carrier of manganese oxides and its surface modification of leads to the creation of chemically active bed, which enables removal of manganese(II) from water with high efficiency and without the introduction process. Chalcedonite bed effectively removes ammonia nitrogen from the water in the process of nitrification and waste water treatment. Chalcedonite can be also taken into account as a sorbent for the removal of oil spills.

