

**BARBARA JACHIMKO \*****WPLYW PROCESÓW WIETRZENIA HAŁD  
POKOPALNIANYCH NA MIGRACJĘ ŻELAZA  
I WAPNIA DO WÓD POWIERZCHNIOWYCH****Słowa kluczowe:** zbiorniki pokopalniane, wietrzenie, piryt, żelazo, wapń*Streszczenie*

*W publikacji przedstawiono zmiany zawartości żelaza i wapnia w gruntach wokół pokopalnianego zbiornika acidotroficznego położonego w Łuku Mużakowskim. Do badań wytypowano największy zbiornik pojezierza, w którym występowało zjawisko meromiksji. Stwierdzono migrację związków żelaza i wapnia w kierunku zbiornika spowodowaną erozją powierzchniową i chemicznym wietrzeniem. Wyniki badań wskazują na zbliżony schemat migracji żelaza i wapnia do wód zbiornika oraz zależność między zawartością tych pierwiastków w gruntach a ukształtowaniem terenu.*

**Wprowadzenie**

W województwie lubuskim znajduje się jedyne w Polsce „pojezierze antropogeniczne” [Kozacki 1976], utworzone w wyniku wydobywania węgla brunatnego na tym terenie. Skład chemiczny wód i osadów dennych zbiorników pojezierza był przedmiotem wielu badań [Jędrzak 1992; Jędrzak i Solski 1990; Jędrzak, Jachimko i Najbar 1998]. Stwierdzono wysoki stopień zakwaszenia wód części zbiorników, wynikający z utlenienia pirytu, który towarzyszył złożom węgla brunatnego. Prezentowane wyniki są fragmentem badań nad oceną możliwości odkwaszenia i rekultywacji acidotroficznymi zbiornikami po kopalniach. Do badań wytypowano największy zbiornik tego pojezierza, oznaczony nr 54, w którym stwierdzono zjawisko meromiksji [Jędrzak i Solski 1991]. Zbiornik nie posiada żadnych dopływów powierzchniowych. Na bilans wodny tego zbiornika składa się: po stronie zasilania opad atmosferyczny, spływ powierzchniowy i podziemny, a po stronie odpływu – odpływ wód podziemnych i parowanie. Skład chemiczny wód zbiornika kształtowany jest przede wszystkim przez wody podziemne dopływające do zbiornika oraz spływ powierzch-

\* Uniwersytet Zielonogórski; Instytut Inżynierii Środowiska; Zakład Technologii Wody, Ścieków i Odpadów

niowy. W publikacji przedstawiono zmiany zawartości żelaza i wapnia w grun-  
tach na terenie bezpośrednio przylegającym do zbiornika.

### Teren badań

Analizowany zbiornik meromiktyczny położony jest w obrębie tzw., „poje-  
zierza antropogenicznego” zlokalizowanego w południowo-zachodniej Polsce,  
pomiędzy miejscowościami Tuplice i Trzebiel, wzdłuż granicy z Niemcami.  
Zbiornik powstał w 1973 r. Ma on wydłużony kształt z wysokimi, stromymi  
i silnie zerodowanymi brzegami, utworzonymi przez hałdy powyrobiskowe.  
Jest otoczony lasem. Charakterystykę morfometryczną zbiornika przedstawiono  
w tabeli 1.

Tab. 1. Charakterystyka morfometryczna zbiornika

rzędna lustra wody [m n.p.m.]	powierzchnia [ha]	długość maks. [m]	szerokość maks. [m]	wskaźnik wydłuże- nia	głębokość maks. [m]	długość linii brze- gowej [m]	rozwiniecie linii brzegowej [m]
132,0	20,2	896	468	1,91	21,5	2625	1,65

### Metodyka badań

Do badań wyznaczono prostopadle do linii brzegowej pięć profili przecina-  
jących silnie zerodowane skarpy powyrobiskowe, zlokalizowane w północno-  
zachodniej części zbiornika, w otoczeniu najgłębszego miejsca. Próby pobiera-  
no z powierzchni i głębokości 30 cm pod poziomem terenu: z linii brzegowej,  
a następnie co 1-3 m w zależności od nachylenia terenu. Ponadto pobrano próbę  
osadów dennych z odległości ok. 30 cm od linii brzegowej w głąb zbiornika.  
Próby mineralizowano w mieszaninie 12 m kwasu solnego i 15 m kwasu azo-  
towego w proporcjach 3:1 (woda królewska). Oznaczenia wykonano metodą  
atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu, zgodnie  
z obowiązującymi normami.

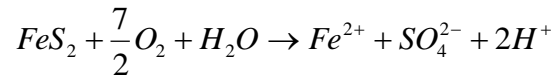
## Wyniki badań

Zawartość żelaza w badanych gruntach była zróżnicowana i mieściła się w zakresie od 0,02 do 2,61% s.m. (rys. 1). W powierzchniowej warstwie gruntu zawartość żelaza wahała się od 0,15 do 2,61, a na głębokości 30 cm od 0,12 do 2,33% s.m. Stężenie żelaza powyżej 2% s.m. stwierdzono tylko w kilku próbkach: w profilu 1 w odległości 4 m od linii brzegowej i profilu 2 w odległości od 10 do 12 m i przy brzegu zbiornika. W gruntach z pozostałych trzech profili zawartość żelaza nie przekraczała 1,6% s.m. Powierzchniowa warstwa gruntów charakteryzowała się bardzo zróżnicowaną zawartością żelaza. W próbkach powierzchniowych, pobieranych ze skarp w odległości około 10-20 m od linii brzegowej, zawartość żelaza nie przekracza 1,5% s.m. i pozostawała na charakterystycznym dla danego profilu poziomie. Zakłócenia tej tendencji wynikające najprawdopodobniej z odmiennego ukształtowania terenu, wystąpiły w profilu 4. U podnóża skarp, w profilach 2, 3, i 4 stwierdzono kumulację związków żelaza w warstwie powierzchniowej. W profilach 1 i 5 obszar o najwyższej zawartości żelaza położony był bliżej zbiornika, w odległości od 1 do 3 m od linii brzegowej. Grunty na głębokości 30 cm w profilach 2, 3 i 5 wykazywały stałą zawartość żelaza - około 0,5% s.m. W profilu 1 stwierdzono trzy obszary o wyższej zawartości żelaza (w odległości 10-11 i 17 m oraz w linii brzegowej), przedzielone obszarami zawierającymi bardzo niskie ilości tego pierwiastka. W profilu 4 kumulacja żelaza (1,4% s.m.) wystąpiła w dwóch obszarach: w odległości 12-14 m od linii brzegowej i w linii brzegowej. Zawartość wapnia mieściła się w zakresie od 32,78 do 1506 mg/kg s.m. W powierzchniowej warstwie gruntu zawartość wapnia wahała się od 75 do 1160, a na głębokości 30 cm od 87 do 1560 mg/kg s.m. Stężenie wapnia powyżej 1000 mg/kg s.m. stwierdzono tylko w dwóch próbkach w profilu 1: w odległości 4 m od linii brzegowej w warstwie powierzchniowej i w linii brzegowej na głębokości 30 cm. Jedno z wyższych stężeń wapnia, 900 mg/kg s.m., stwierdzono też w osadzie dennym profilu 5. Zmiany stężeń wapnia w badanych profilach odpowiadają zmianom zawartości żelaza, chociaż położenie maksimów i minimów może być przesunięte. Odmienny przebieg tych zmian w okolicach linii brzegowej zbiornika wynika z procesów zachodzących w wodzie i wahań lustra wody. W profilu 3, w warstwie powierzchniowej, szczególnie uwidoczniona jest zależność między przebiegiem zmian zawartości badanych pierwiastków a rzeźbą terenu. W odległości od 11 do 15 m od linii brzegowej, gdzie nachylenie terenu jest bardzo duże, zawartość żelaza nie przekracza 0,5% s.m. U podnóża skarpy stężenie żelaza wzrasta do 1,6% s.m., a następnie mieści się w zakresie od 1,0 do 1,3% s.m. W gruntach położonych głębiej, wpływ ukształtowania terenu na zmiany stężeń żelaza i wapnia nie jest tak znaczny. Podwyższona zawartość

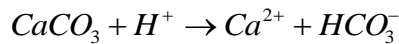
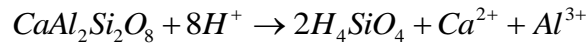
żelaza w osadach dennych oraz przy brzegu zbiornika może świadczyć o procesie jego migracji do wód powierzchniowych.

### Dyskusja wyników

Na skład gruntów wokół zbiornika mają wpływ procesy erozji powierzchniowej, a w szczególności transportu drobnego materiału mineralnego z masami wody opadowej. Powoduje to przenoszenie cząstek gruntu w kierunku zbiornika i tworzenie osadów delty podwodnej [Jędrzak 1992]. W skarpach zbiorników pokopalnianych zachodzą procesy wietrzenia chemicznego piryty, zgodnie z reakcją:



Powstający w wyniku wietrzenia piryty kwas siarkowy sprzyja rozkładowi glinokrzemianów i kalcytu:



W wyniku erozji powierzchniowej następuje migracja glinu oraz częściowo wapnia i kwasu siarkowego do wód powierzchniowych. Jony żelaza II, wodorowęglany oraz pozostały wapń i siarczany migrują do wód podziemnych i tą drogą zasilają zbiornik [Nixdorf i Deneke 2004]. Szybkość reakcji utlenienia piryty  $r_{pir}$  tlenem zależy od pH i stężenia tlenu rozpuszczonego:

$$r_{pir} = k_p m_{o_2}^{0.5} m_{h^+}^{-0.11}$$

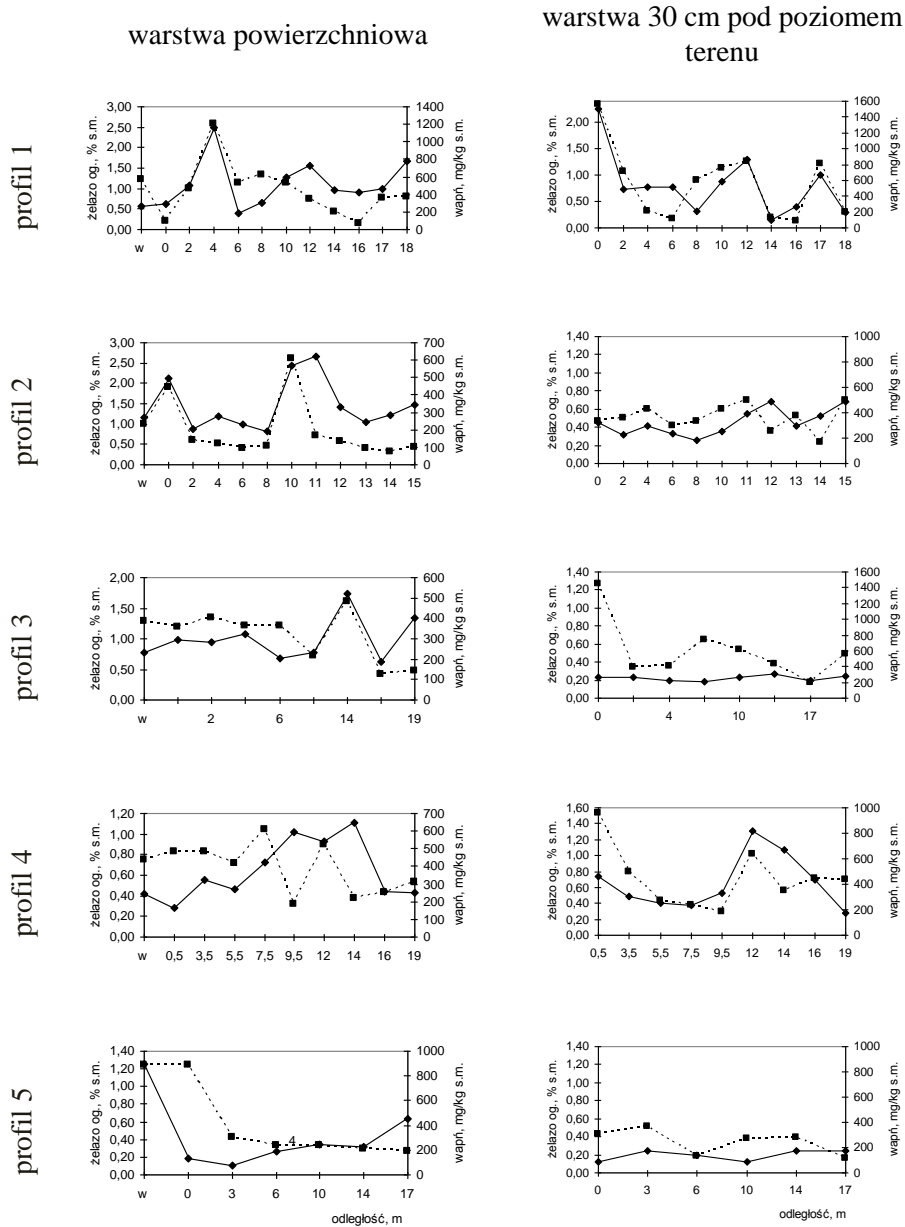
gdzie:  $k_p = 10^{-10,19} \text{ mol dm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  w temp. 25 °C,  $m_{o_2}$  - stężenie tlenu rozpuszczonego [ $\text{mol/dm}^3$ ],  $m_{H^+}$  - stężenie - jonów  $H^+$  [ $\text{mol/dm}^3$ ] Williamson i Rimstidt, 1994. Szybkość reakcji wytrącania i rozpuszczania kalcytu,  $r_{cc}$  wynika z następującej zależności:

$$r_{cc} = k_1[H^+] + k_2[CO_2] + k_3[H_2O] - k_4[Ca^{2+}][HCO_3^-]$$

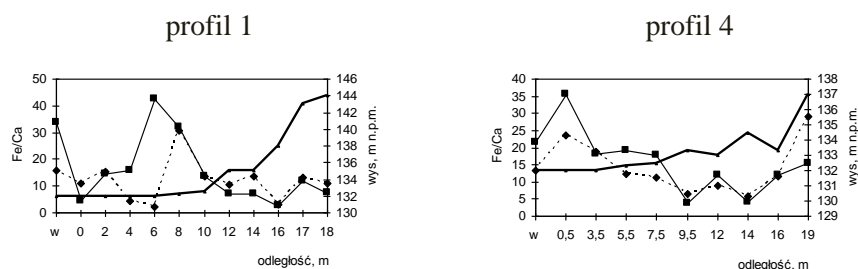
gdzie nawiasy kwadratowe oznaczają aktywności poszczególnych jonów lub cząsteczek, a  $k_{1,3}$  - stałe zależne od temperatury [Plummer i in. 1978].

Proces wietrzenia minerałów składa się wielu procesów jednostkowych, takich jak utlenianie i redukcja, hydroliza, hydratacja, rozpuszczanie i wytrącanie. W wyniku wietrzenia mogą powstawać materiały ilaste aktywnie uczestniczące w procesach sorpcyjnych [Macioszczyk i Dobrzyński 2002]. Appelo, Verweij i Schafer [1998] wskazali, że dominującymi procesami chemicznymi wpływającymi na jakość wód w wyniku wietrzenia piryty są: wymiana jonowa

(dotyczy frakcji koloidalnej ( $< 2 \mu\text{m}$ ) i zdysocjowanej substancji organicznej) i sorpcja węglanów na amorficznym wodorotlenku żelaza.



Rys. 1. Zmiany zawartości żelaza (linia przerywana) i wapnia (linia ciągła) w badanych profilach



Rys. 2. Zmiany ilorazu stężeń żelaza i wapnia w zależności od rzeźby terenu (linia pogrubiona) w powierzchniowej warstwie gruntu (linia ciągła) i na głębokości 30 cm pod powierzchnią terenu (linia przerywana)

W badanych gruntach istnieje zależność między zawartością żelaza i wapnia. Iloraz stężeń wapnia i żelaza wahał się od 3 do 69 w warstwie powierzchniowej i od 3 do 34 w warstwie głębszej (rys. 2). W skarpach o dużym nachyleniu, położonych w odległości od około 10 do 20 m od linii brzegowej iloraz ten jest zbliżony na obu głębokościach i nie przekracza wartości 20. U podnóża skarpy następuje albo skokowy wzrost wartości ilorazu albo równomierne zwiększenie wartości w kierunku linii brzegowej spowodowane kumulacją związków żelaza. W wodach zbiornika mogą następować procesy wytrącania siarczanu wapnia – gipsu ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) i zasadowego siarczanu żelaza – jarosytu ( $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ ) lub getytu ( $\text{FeOOH}$ ) powodujące migrację tych pierwiastków do osadów dennych.

### Literatura

1. APPELO C.A.J., VERWEIJ E., SCHAFFER H.: *A hydrogeochemical transport model for an oxidation experiment with pyrite / calcite / exchangers / organic matter containing sand*. Applied Geochemistry, Vol. 13, pp.257-268, 1998
2. JĘDRCAK A., JACHIMKO B., NAJBAR B.: *Zmiany fizyczno-chemiczne cech wód największego zbiornika meromiktycznego na pojezierzu antropogenicznym w okresie kilkunastu lat*. Zeszyty naukowe Polit. Ziel. Nr 116 5-18, Zielona Góra 1998
3. JĘDRCAK A., SOLSKI A.: *Ionic composition of waters of the "anthropogenic lake district"*. Pol. Arch. Hydrob., No.37 zes. 3., 361-382, 1990
4. JĘDRCAK A., SOLSKI A.: *Meromixis in acidotrophic reservoirs of anthropogenic lake district*. Pol. Arch. Hydrob., No.38 zes. 3/4., 327-346, 1991

5. JĘDRCZAK A.: *Skład chemiczny wód pojezierza antropogenicznego w Łuku Mużakowskim*. Zielona Góra 1992
6. KOZACKI L.: *Jezióra antropogeniczne, ich znaczenie w środowisku geograficznym i możliwości zagospodarowania. Jeziora Ziemi Lubuskiej ich wykorzystanie i ochrona przed zanieczyszczeniami*. Symposium naukowe, Łagów 18-19.05.1976 r., Wyd. TNOiK, 141-150, Zielona Góra 1976
7. MACIOSZCZYK A., DOBRZYŃSKI D.: *Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych*. PWN Warszawa 2002
8. NIXDORF B., DENEKE R.: *Grundlagen und Maßnahmen zur biogenen Alkalinisierung von sauren Tagebauseen*. Weissensee Verlag, Berlin 2004
9. PLUMMER L.N., WIGLEY T.M.L., PARKHURST D.L.: *The kinetic of calcite dissolution in CO<sub>2</sub> water systems at 5 to 60 °C and 0.0 to 1.0 atm CO<sub>2</sub>*. Am.J.Sci.278, 179-216, 1978
10. WILLIAMSON M.A., RIMSTIDT J.D.: *The kinetics and electrochemical rate determining step of aqueous pyrite oxidation*. Geochim. Cosmochim. Acta 58, 5443-5454, 1996

## **THE INFLUENCE OF THE WEATHERING PROCESSES ON POST-MINING SLAG HIPS ON THE MIGRATION OF IRON AND CALCIUM TO SURFACE WATER**

**Key words:** weathering, post-mining reservoirs, pyrite, iron, calcium

### *S u m m a r y*

*The contamination of iron and calcium in the ground surrounding post-mining acidotrophic reservoir located In Łuk Mużakowski (Poland) is presented. The reservoir under discussion was the biggest one in the antropogenic lake district and was a meromictic type. The migration of calcium and iron to the reservoir caused by surface erosion and chemical weathering was pointed. The migration scheme was similar for both elements was strong correlated with the ground configuration.*

**W publikacji przedstawiono wyniki badań w ramach projektu „Ocena możliwości poprawy jakości zasobów wodnych w zbiornikach pokopalnianych i wodach podziemnych w Euroregionie Sprewa-Nysa-Bóbr”, współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach programu INTERREG IIIA Polska (Województwo Lubuskie)-Kraj Związkowy Brandenburgia.**