

**BARBARA JACHIMKO\***  
**TOMASZ KRUK\*\***

## ZMIANY SKŁADU WÓD PODZIEMNYCH W OTOCZENIU MEROMIKTYCZNEGO, ACIDOTROFICZNEGO ZBIORNIKA KOPALNIANEGO

### *Streszczenie*

*W publikacji przedstawiono wyniki badań składu wód podziemnych w otoczeniu kwaśnego zbiornika kopalnianego. Badania prowadzono przez okres jednego roku w trzech punktach pomiarowych: jednym obejmującym wody zasilające zbiornik i dwóch po stronie odpływu. Wszystkie wody wykazywały cechy wód kopalnianych, szczególnie w zakresie wartości pH, zawartości żelaza i siarczanów. Skład wód w poszczególnych piezometrach różnił się znacznie. Stwierdzono znaczne pogorszenie jakości wód podziemnych w wyniku ich przepływu przez zbiornik*

**Słowa kluczowe:** zbiorniki kopalniane, kwaśne wody kopalniane, meromiksja

### **Wprowadzenie**

W wyniku oddziaływania procesów związanych z wietrzeniem pirytu wody podziemne na terenach byłych odkrywek węgla brunatnego zostają przekształcone w kwaśne wody kopalniane (AMD – acid mine drainage) [Razowska-Jaworek i Pluta 2005]. Produkty reakcji wietrzenia pirytu powodują wzbogacenie wód podziemnych w jony żelaza(II), siarczan(VI) oraz obniżenie wartości pH. Intensywność wietrzenia pirytu zależy od dostępności ditlenu oraz innych utleniaczy (np. żelazo(III)). W zależności od obecności w warstwie wodonośnej minerałów zasadowych, zachodzą mogą reakcje wtórne neutralizacji zakwaszenia wód. W przypadku znacznego obniżenia pH (do wartości pH ok. 1) następuje intensyfikacja wietrzenia glinokrzemianów. Skład wód podziemnych

---

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

\*\* Międzyrzeckie Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji sp. z o.o.

zależy od intensywności wyżej wymienionych procesów i ich wzajemnych proporcji [Lenk i Wisotzky 2007; Evangelou 1995].

Na terenach nieczynnych wyrobisk następuje wypływanie wód podziemnych na powierzchnię terenu i tworzenie w zagłębieniach zbiorników kopalnianych. W wyniku kontaktu wód podziemnych z tlenem atmosferycznym następuje utlenianie jonów żelaza(II) do jonów żelaza(III), a następnie wytrącanie trudno rozpuszczalnych związków żelaza(III). Powoduje to znaczne obniżenie stężenia żelaza w wodach powierzchniowych i ich kumulację w osadach dennych. W zależności od wartości pH i składu wód związki żelaza mogą się wytrącać w formie następujących minerałów: amorficzny wodorotlenek żelaza(III), getyt, zasadowe siarczany żelaza – jarosyty: hydroniowy czy potasowy. Wytrącanie tych związków skutkuje dalszym obniżaniem wartości pH wód [Blodau 2006].

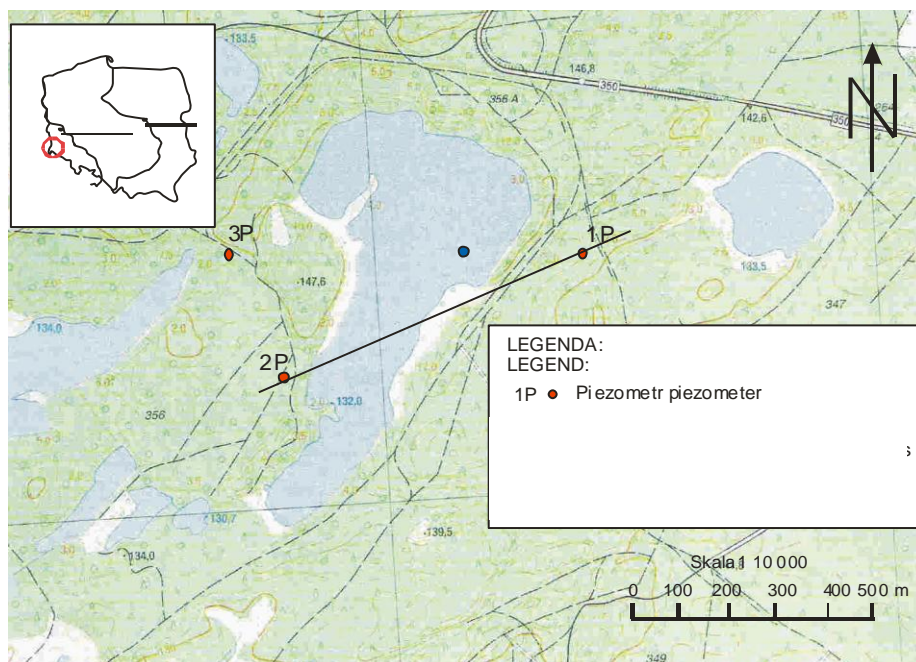
W zbiornikach meromiktycznych występuje rozdział wód na dwie warstwy: tlenową lub okresowo uwarstwioną pod względem zawartości ditlenu warstwę miksolimnionu (część powierzchniowa wód podlegająca mieszaniu w cyklu rocznym) oraz pozbawioną ditlenu warstwę monimolimnionu. Wody obu warstw nie ulegają wymieszaniu [Boehrer i Schulze 2006]. Skład monimolimnionu znacznie odbiega od przedstawionego powyżej składu wód typowych zbiorników acidotroficznycy [Jachimko 2008]. Cechą charakterystyczną wód tej warstwy jest znaczna gęstość (parametr warunkujący powstanie meromiksji) spowodowana kumulacją jonów żelaza(II), siarczanów(VI) i w mniejszym stopniu wapnia, potasu czy magnezu. Wody tej warstwy charakteryzują się znacznie wyższymi wartościami pH (powyżej 4) w stosunku do wód miksolimnionu.

Przedmiotem badań było określenie zmian składu wód podziemnych w otoczeniu meromiktycznego zbiornika acidotroficznego. Badania prowadzono w celu określenia wzajemnych interakcji pomiędzy wodami podziemnymi a wodą powierzchniową w zbiorniku.

## **Teren badań**

Badania prowadzono na terenie tzw. pojezierza antropogenicznego położonego w Łuku Mużakowskim po stronie polskiej. Do badań wytypowano największy na tym terenie, meromiktyczny zbiornik kopalniany oznaczony we wcześniejszych badaniach numerem 54 [Jędrzak i Solski, 1991; Jędrzak 1993]. Wody podziemne pobierano z trzech piezometrów zlokalizowanych w pobliżu brzegów zbiornika. Wody zasilające zbiornik pobierano z piezometru P1, a wody odpływające ze zbiornika z dwóch piezometrów P2 i P3. Położenie zbiornika i piezometrów przedstawiono na rys. 1. Piezometr P1 zlokalizowany został na wysokim brzegu zbiornika. Przecina on trzy warstwy węgla brunatnego poprzedzielane piaskami i piaskami gliniastymi o zróżnicowanym uziarnie-

niu. Piezometry P2 i P3 położone są na przeciwnym brzegu zbiornika, od strony odpływu wód podziemnych. Piezometr P2 przecina dwie warstwy węgla, jedną o miąższości ok. 1 m położoną na głębokości ok. 10 m p.p.t. i drugą o miąższości powyżej 10 m stanowiącą warstwę spągu otworu. Pokłady węgla poprzdzielane są warstwami piasków gliniastych i drobnoziarnistych. Piezometr P3 przecina tylko jedną warstwę węgla brunatnego o miąższości ok. 0,5 m. We wszystkich piezometrach występowało napięte zwierciadło wody, a warstwa wodonośna przykryta była od góry warstwą węgla brunatnego.



Rys. 1. Teren badań  
Fig. 1 The area of study

## Metodyka badań

Badania prowadzono w okresie od czerwca 2008 do maja 2009 z częstotliwością 1 raz w miesiącu. Wysokość zwierciadła wody mierzono za pomocą świstawki hydrologicznej z sygnałem świetlnym i dźwiękowym. Następnie, po wypompowaniu z otworu wody, w ilości ok. 5 objętości piezometru za pomocą zatapialnej pompki tłokowej, pobierano ok. 1,5 dm<sup>3</sup> próbki do analiz laboratoryjnych. Bezpośrednio w otworze analizowano wartość pH i potencjału oksydacyjno-redukcyjnego, temperaturę oraz stężenie ditlenu. Analizy terenowe wy-

konano sondą głębinową z miernikiem prod. WTW. Analizy laboratoryjne wykonywano w próbkach przesączonych przez sącze o wielkości porów 0,45 mikrom. Zakres oznaczeń obejmował skład jonowy wody, zasadowość i kwasowość, zawartość rozpuszczonego węgla organicznego oraz azotu Kjeda. Analizy stężeń kationów wykonywano w próbkach zakwaszonych kwasem azotowym metodą absorpcyjnej lub emisyjnej spektrometrii atomowej, a anionów chromatografii jonowej. Poprawność analiz weryfikowano poprzez kontrolę bilansu równowagi anionowo-kationowej za pomocą następującej formuły:

$$100 \cdot (Kt - |An|) / (Kt + |An|), \quad [1]$$

gdzie:

An – suma anionów, mval/dm<sup>3</sup>,

Kt – suma kationów, mval/dm<sup>3</sup>.

Analizę uznawano za wykonaną poprawnie, gdy obliczona wartość była mniejsza lub równa 5%. Dla wszystkich wykonanych analiz obliczono wartości współczynników nasycenia faz mineralnych, których wytrącanie z badanych wód jest prawdopodobne. Współczynnik nasycenia (SI) obliczono z następującej zależności:

$$SI = \log (IAP/KT), \quad [2]$$

gdzie:

IAP – iloczyn aktywności form biorących udział w reakcji, (iloczyn rozpuszczalności),

KT – stała równowagi reakcji w danej temperaturze.

W stanie równowagi termodynamicznej wartość SI jest równa 0. Wartość SI < 0 oznacza warunki odpowiadające rozpuszczaniu się substancji w wodzie, a SI > 0 – jej wytrącaniu [Appelo i Postma 2006]. Obliczenia wykonano za pomocą programu do obliczeń geochemicznych PHREEQC wykorzystując wartości iloczynów rozpuszczalności przyjęte przez autorów programu [Parkhurst i Appelo 1999].

## Wyniki badań

Wszystkie badane wody podziemne wykazywały cechy wód kopalnianych (tab. 1), chociaż ich skład różnił się znacznie. Wody zasilające zbiornik P1 charakteryzowały się wartościami pH w zakresie od 4,37 do 4,83 i szczątkową zasadowością ogólną. Zawartość substancji organicznych w tych wodach nie przekraczała 2 mg/dm<sup>3</sup>, z wyjątkiem próbki pobranej w grudniu 2008 (5,76 mg/dm<sup>3</sup>). Przewodność elektryczna właściwa próbek wody pobranych z piezo-

metru P1 pozostawała na poziomie ok. 0,1 mS/cm. Wśród kationów dominował sód i potas, przy niższej zawartości potasu, wapnia i magnezu, a wśród anionów siarczany i w mniejszej ilości chlorki. Zawartość żelaza wahała się od 1,45 do 10,9 mg/dm<sup>3</sup>, a glinu od 0,01 do 0,74 mg/dm<sup>3</sup>.

Tab. 1. Wartości graniczne składu wód podziemnych w okresie od czerwca 2008 do maja 2009 (badania własne)

Tab. 1. Boundary values of groundwater composition in the period of time June 2008 to May. 2009 (own results)

Wskaźnik	Jednostka	Piezometr P1		Zbiornik 54**		Piezometr P2		Piezometr P3	
		min	max	min	max	min	max	min	max
pH	-	4,37	4,83	2,55	2,65	2,40	2,70	4,50	5,98
RWO*	mg/dm <sup>3</sup>	1,09	5,76	1,14	1,50	1,47	6,88	1,01	12,9
Na	mg/dm <sup>3</sup>	6,1	7,8	6,1	6,1	5,8	8,9	9,2	16
K	mg/dm <sup>3</sup>	2,2	3,1	5,4	5,7	4,4	7,0	8,9	23
Ca	mg/dm <sup>3</sup>	0,07	3,11	127	163	86	144	103	232
Mg	mg/dm <sup>3</sup>	0,50	1,65	16	26	20	30	19	45
Cl	mg/dm <sup>3</sup>	5,4	9,0	4,1	5,4	4,3	33	4,4	30
SO <sub>4</sub>	mg/dm <sup>3</sup>	17	34	1049	1133	866	1163	359	765
Fe og.	mg/dm <sup>3</sup>	1,45	10,9	115	186	62,5	103	0,31	120
Al	mg/dm <sup>3</sup>	0,01	0,74	10	18	47	78	0,02	2,60

\* RWO – rozpuszczony węgiel organiczny

\*\* wyniki badań z dnia 20.10.2008, próbki pobierane z głębokości od 0,2 do 7 m, co 1 m.

Wody podziemne odpływające ze zbiornika (P2 i P3), pomimo bliskiej odległości obu otworów badawczych od siebie, różniły się znacznie. Wody w piezometrze P2 były bardzo kwaśne, o wartości pH w zakresie od 2,4 do 2,7. Zawierały one bardzo wysokie, niespotykane w naturalnych wodach podziemnych stężenia siarczanów (VI) (ok. 1000 mg/dm<sup>3</sup>), żelaza (ok. 100 mg/dm<sup>3</sup>) i glinu (od 47 do 78 mg/dm<sup>3</sup>). Zawartość sodu, potasu i chlorków była zbliżona do zawartości w piezometrze P1. Przewodność wód w piezometrze P2 pozostawała na poziomie ok. 2,5 mS/cm, a w piezometrze P3 była niższa i oscylowała wokół 1,5 mS/cm. Wody w piezometrze P3 miały najwyższe ze wszystkich wartości pH, osiągające niemal 6 pH. Stężenie siarczanów (VI) i żelaza w piezometrze P3 wahało się znacznie, przy czym niskim stężeniom żelaza towarzyszyły niskie zawartości siarczanów i odwrotnie. Wody w piezometrze P3 charakteryzo-

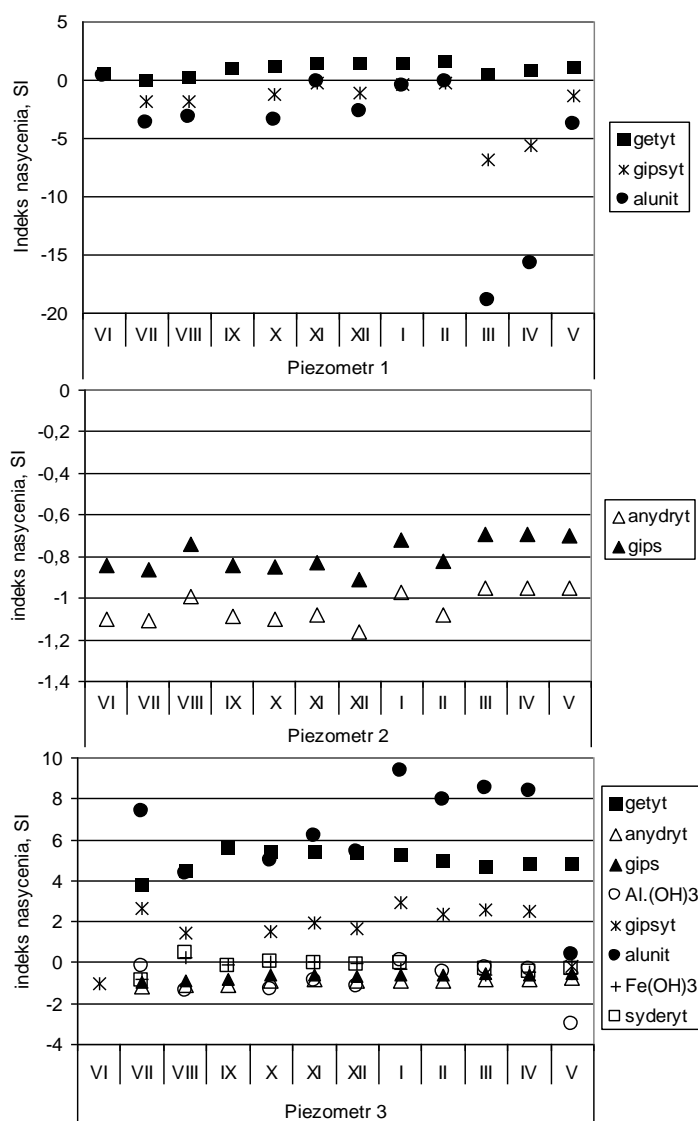
wały się najwyższymi spośród badanych stężeniami wapnia (do 232 mg/dm<sup>3</sup>) i magnezu (do 45 mg/dm<sup>3</sup>).

### Dyskusja wyników

Wody badanych piezometrów wykazywały cechy kwaśnych wód kopalnianych, o różnym stopniu modyfikacji składu chemicznego. Wody w piezometrze P1 zostały zanieczyszczone produktami wietrzenia pirytu. Świadczy o tym obniżona wartość pH i dominacja siarczanów(VI) w bilansie anionów. Stężenie zanieczyszczeń było znacznie niższe od wartości spotykanych w typowych wodach kopalnianych. Czynnikiem ograniczającym wietrzenie pirytu i hamującym zakwaszenie wód był brak tlenu i niska zawartość jonów żelaza(III). Gdyby wody te nie wypływały na powierzchnię ziemi, wystarczyłyby niewielkie ilości minerałów zasadowych dla zobojętnienia ich odczynu i naturalnego oczyszczenia. Wody w piezometrze P2 mają skład zbliżony do wód miksolimnionu zbiornika wodnego, z wyjątkiem znacznie wyższych stężeń glinu, co wskazuje na bezpośrednie połączenie hydrauliczne i krótki czas przepływu. Wody napływające do zbiornika (piezometr P1) znajdują się w stanie nasycenia z getytem (FeOOH) (rys. 2). Z uwagi na brak ditlenu, żelazo występuje w tych wodach głównie w formie Fe(II). Zawartość utlenionej formy żelaza, ograniczonej rozpuszczalnością getytu, była bardzo niska. Wody w piezometrze P2 wykazywały stan bliski nasycenia siarczanami(VI) wapnia: anhydrytu i gipsu. Stężenie siarczanów(VI) i wapnia w tych wodach jest najprawdopodobniej limitowane rozpuszczalnością tych minerałów. Wody w piezometrze P3 wykazywały przesylenie wieloma związkami chemicznymi, głównie glinu (alunit, gipsyt, amorficzny wodorotlenek glinu), żelaza (getyt, amorficzny wodorotlenek żelaza i syderyt) oraz wapnia (gips i anhydryt). Z wody tej możliwe jest równoczesne wytrącanie różnych minerałów oraz późniejsze ich przemiany w fazie stałej. Wartość pH jest jednak nieznacznie niższa niż wód powierzchniowych, co można tłumaczyć dalszym wietrzeniem pirytu w gruncie, zintensyfikowanym wysoką zawartością tlenu w wodzie powierzchniowej. Ponieważ stężenie siarczanów może być ograniczone rozpuszczalnością gipsu czy anhydrytu, nie obserwuje się wzrostu zawartości siarczanów w stosunku do wody powierzchniowej. Dalszego wyjaśnienia wymaga natomiast fakt niższych w stosunku do wody powierzchniowej stężeń żelaza. Być może, w wodach tych następuje wytrącanie się szwermanitu [Bigham 1996], czego nie uwzględniono w obliczeniach iloczynów rozpuszczalności. Niskie wartości pH intensyfikują wietrzenie glinokrzemianów, co skutkuje obserwowanym podwyższeniem stężenia glinu w wodzie podziemnej w stosunku do stężeń obserwowanych w miksolimnionie. W wodzie w piezometrze P3 stwierdza się wszystkie cechy typowe dla wód kopalnianych. Wody te znajdują się w strefie intensywnego wytrącania związków



ków glinu w postaci wodorotlenków i zasadowych siarczanów. Wartości ilościowych rozpuszczalności amorficznego wodorotlenku żelaza i węglanu żelaza wskazują na stan zbliżony do równowagi z tymi związkami. Stężenie siarczanów i wapnia jest ograniczone rozpuszczalnością gipsu i anhydrytu.



Rys. 2. Zmiany wartości indeksów nasycenia faz mineralnych, których wytrącenie z badanej wody jest prawdopodobne

Fig. 2. The variation of saturation indexes of minerals, which precipitation is probable

### Wnioski

Z przeprowadzonych badań wynikają następujące wnioski:

- wody podziemne w okolicy zbiornika 54 wykazują cechy kwaśnych wód kopalnianych.
- wody podziemne w poszczególnych otworach badawczych różnią się od siebie pod względem składu fizyczno-chemicznego, a w szczególności zakwaszenia.
- w wyniku kontaktu z wodami powierzchniowymi następuje pogorszenie jakości wód podziemnych w piezometrach P2 i P3.

### Literatura

1. APPELO C.A.J., POSTMA D.: *Geochemistry, groundwater and pollution*, 2ND edition, 2006 Amsterdam, the Netherlands
2. BIGHAM J.M., SCHWERTMANN U., TRAINA S.J., WINLAND R.L., WOLF M.: *Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulphate waters*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 60, No 12 pp 2111-2121, 1996
3. BLODAU C.: *A review of acidity generation and consumption in acidic coal mine lakes and their watersheds*, *Science of the Total Environment* 369: pp 307-332, 2006
4. BOEHRER B, SCHULZE M.: *On the relevance of meromixis in mine pit lakes*, IMWA/02006-/pp 200-213, 2006 ICARD 2006 7. p. 200-213 [CD-ROM]; St. Louis (Proceedings, International Conference of Acid Rock Drainage [ICARD]).
5. EVANGELOU, V.P.: *Pyrite oxidation and its control*; New York 1995
6. JACHIMKO B.: *On the influence of meromixis on the chemical composition of acid pit lake*. *Sowrimienyj naucznyj wiestnik, seria Ekologia Geografia*, No 28 (54) Bielogorod 2008
7. JĘDRZAK A.: *Skład chemiczny wód pojezierza antropogenicznego w Łuku Mużakowskim*. Wyd. WSInż. w Zielonej Górze, Seria Monografie 1992; Nr 5, pp 135, 1992
8. LENK S., WISOTZKY F.: *Chemische Beschaffenheit und mmodellierte Genese von Grundwassern in Braunkohlenabraumkippen des Tagebaues Inden Grundwasser* (2007) 12 pp 301-313
9. PARKHURST D., APPELO C.A.J.: *User's guide to PHREEQC (Version2)- a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. Denver, 1999



10. RAZOWSKA-JAWOREK L., PLUTA I.: *Przegląd występowania kwaśnych wód kopalnianych w różnych rejonach górniczych świata*. Przegląd Górniczy nr 5 pp 31-37, 2005
11. SOLSKI A., JĘDRCZAK A.; *Meromixis in acidotrophic reservoirs of the „anthropogenic lake district”*. Pol. Arch. Hydrob., No 38/3/4, pp 327-346, 1991.

### **THE VARIATION OF CHEMICAL COMPOSITION OF GROUNDWATER LOCATED IN THE SURROUNDINGS OF MEROMICTIC, ACIDOTROPHIC PIT RESERVOIR**

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

*The results of the research on chemical composition of groundwater located in the surroundings of acidotrophic pit reservoir are presented. The research were conducted during one year in three piezometers situated: one recharge and two on the opposite sides. The chemical composition of waters in piezometers differed significantly. All waters had features of acid mine drainage, especially in the aspects of pH value, iron and sulphate concentrations. The substantial changes for the worse of groundwater quality due to contact with reservoir water were stated.*

**Key words:** post-mining reservoirs, acid mine drainage, meromixis