

**Andrzej JĘDRZAK, Barbara JACHIMKO,
Bartłomiej NAJBAR***

**ZMIANY FIZYCZNO-CHEMICZNYCH CECH WÓD
NAJWIĘKSZEGO ZBIORNIKA MEROMIKTYCZNEGO
NA POJEZIERZU ANTROPOGENICZNYM
W OKRESIE KILKUNASTU LAT.**

Streszczenie

Prześledzono zmiany kilkunastu fizycznych i chemicznych wskaźników (temperatura, tlen rozp., odczyn, potencjał redoks, żelazo og., glin, siarczany, azot amonowy i azotanowy, fosforany, ChZT oraz węgiel organiczny) w profilu pionowym, największego, a zarazem najgłębszego zbiornika meromiktycznego w okresie 16-tu lat (rys. 1-12).

W okresie prowadzonych badań stwierdzono narastające zróżnicowanie pomiędzy mikso- a monimolimnionem, polegające na wzroście lub zmniejszeniu stężeń takich wskaźników jak: odczyn, potencjał redoks, żelazo og., Siarczany i azot amonowy. Spadek potencjału redoks w monimolimnionie (rys. 4) przy równoczesnym wzroście odczynu (rys. 3) należy uznać jako symptomy postępującego starzenia się zbiornika. Wody miksolimnionu zaliczono do typu siarczanowego wapniowo-magnezowego, natomiast wody monimolimnionu do typu siarczanowo-żelazowego.

1. WSTĘP

Obszar leżący pomiędzy Tuplicami i Łęknica (woj. zielonogórskie) nazywany „pojezierzem antropogenicznym” (Kozacki 1976), stał się od roku 1986 obiektem badań limnologicznych pracowników Instytutu Inżynierii Środowiska Wyższej Szkoły Inżynierskiej (obecnie Politechniki Zielonogórskiej) (Jędrzak 1992).

Przyczyną tak szczególnego zainteresowania tym pojezierzem była ilość zbiorników wodnych, przekraczająca liczbę -100 oraz ich geneza, wiek i rozwój.

* dr hab. inż. Andrzej Jędrzak, mgr inż. Barbara Jachimko - Zakład Technologii Wody Ścieków i Odpadów, Politechnika Zielonogórska
dr inż. Bartłomiej Najbar - Zakład Odnowy Środowiska, Politechnika Zielonogórska

Zbiorniki powstały w wyniku eksploatacji węgla brunatnego, którego wydobycie podjęto w połowie XIX w. a zakończono w roku 1973. Wiek tych zbiorników waha się obecnie od 25 do powyżej 100 lat.

W zależności od sposobu wydobycia węgla wyróżniono dwa zasadnicze typy zbiorników: wyrobiskowe i zapadliskowe. Charakterystyczną cechą ich wód jest niski odczyn (poniżej 4,0 pH) wywołany obecnością w nadkładach siarczku żelaza (pirytu), który wyniesiony na powierzchnię ulegał utlenieniu i hydrolizie, generując powstanie kwasu siarkowego. Każdy zbiornik w początkowej fazie rozwoju przechodził okres silnego zakwaszenia (Jędrszak 1992).

Z upływem czasu kwaśne wody zbiorników poeksploatacyjnych ulegały pod wpływem procesów chemicznych i biologicznych zubożeniu (Jędrszak 1992). Pod koniec lat 80-tych stwierdzono obecność około połowy zbiorników o wodach kwaśnych (acidotroficzne), pozostałe wykazywały odczyn wód zbliżony do obojętnego (Solski, Jędrszak, Matejczuk -1988). Z punktu widzenia dynamiki wód w ciągu roku, wyróżniono dwa typy zbiorników: mero- i holomiktyczne.

Meromiksja jest zjawiskiem stosunkowo rzadkim, jednakże dość szeroko rozpowszechnionym na naszym globie (Hutchinson 1957, Walker 1974). Na pojezierzu antropogenicznym stwierdzono obecność 3 zbiorników meromiktycznych, są to jedyne opisane ostatnio przypadki tego zjawiska w Polsce (Matejczuk 1986; Solski, Jędrszak 1991).

Zjawisko meromiksji w formie najostrzejszej wystąpiło w zbiorniku największym i najgłębszym, a równocześnie najmłodszym, liczącym obecnie 25 lat. Zbiornik ten powstał w roku 1973 w wyniku wydobycia węgla brunatnego metodą odkrywkową. Położony wśród lasów sosnowych w zagłębionym terenie, charakteryzują go wysokie, strome, pokryte głębokimi brzdami brzegi (erozja wodna i wietrzna).

Pozbawiony jest cieków doprowadzających wodę, jak też odpływów.

Dysponując wynikami kilkakrotnie przeprowadzonych badań wód tego zbiornika w latach 1984-1997, pokuszono się o prześledzenie zmian fizyczno-chemicznych cech jego wód w okresie kilkunastu lat, licząc na pojawienie się pewnych symptomów starzenia się.

2. METODY

Zbiornik badano kilkakrotnie w ciągu kilkunastu lat: czterokrotnie podczas stagnacji letniej (sierpień 1987, lipiec i sierpień 1988, sierpień 1997) oraz po jednym razie podczas stagnacji zimowej (luty 1981), wymieszania jesiennego (listopad 1981) i wiosennego (marzec 1988). Próby wody pobierano czerpaczem Ruttnera w profilu pionowym z powierzchni, 1 m, 3 m i dalej co 2 m oraz 1 m nad dnem.

Zakres oznaczeń obejmował około 30 fizyczno-chemicznych wskaźników. Analizie i interpretacji poddano kilkanaście z nich: temperatura, odczyn, potencjał redoks, zawartość tlenu rozpuszczonego, żelaza, glinu, siarczanów, soli amonowych i azotanowych, fosforanów oraz CHZT i węgla organicznego. Oznaczenia wykonano metodami opisanymi przez Hermanowicza i innych (1978).

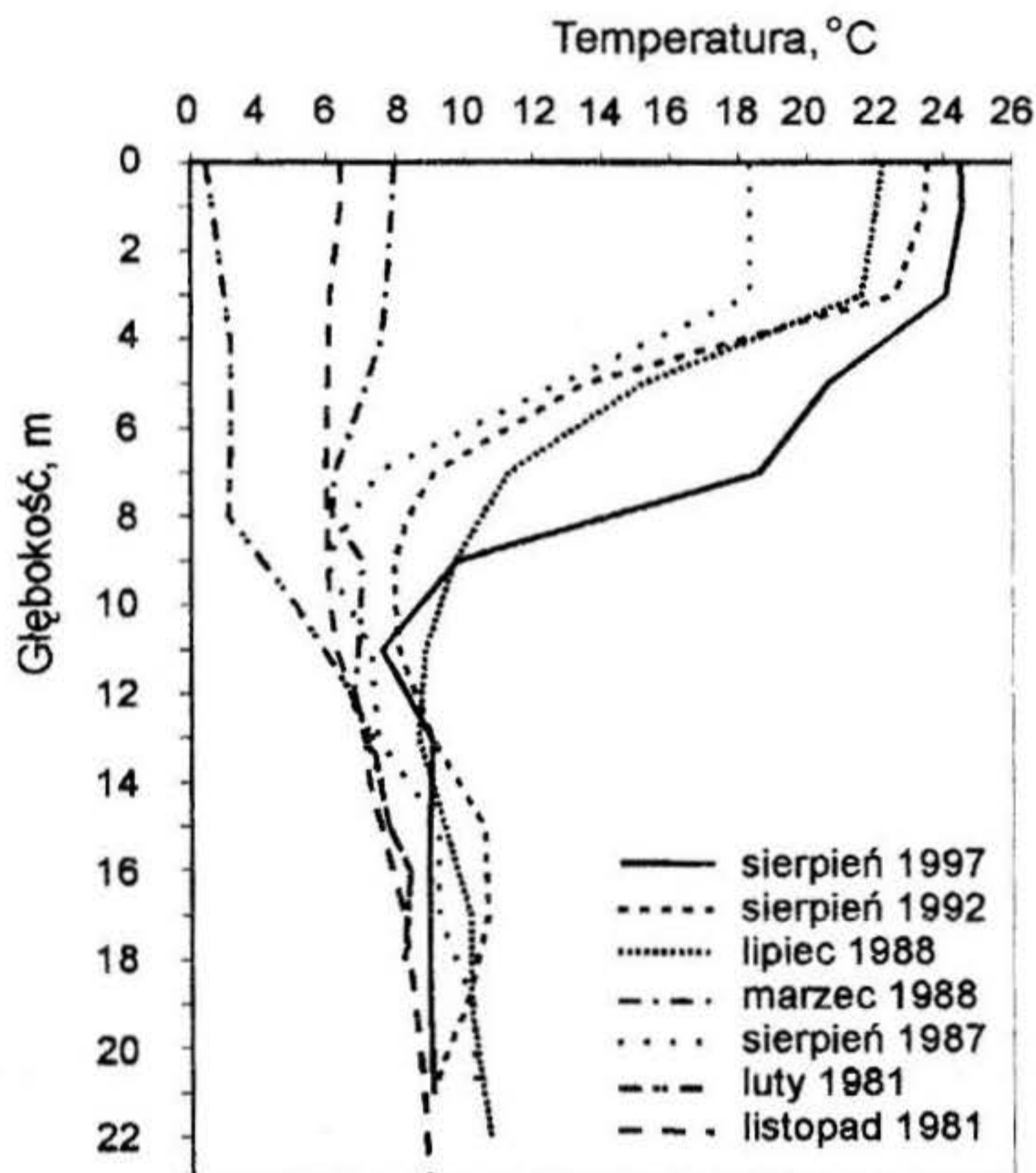
3. WYNIKI

3.1. Temperatura

Pomiary temperatury w profilu pionowym wykazały występowanie dwóch podstawowych warstw: mikso- i monimolimnionu. Podczas stagnacji letnich stwierdzono obecność w miksolimnionie trzech typowych dla tego okresu warstw: epi-, meta- i hypolimnionu.

Najniższe temperatury (ok. 4,0 °C) pojawiły się u podstawy hypolimnionu (9-11 m), która w wyniku głównie czynników fizycznych (prądy konwekcyjne, wiatry), ulegała pionowemu przesunięciu.

Miksolimnion charakteryzowały zmiany temperatury w profilu pionowym, typowe dla naszego klimatu: stagnacje (latem i zimą), cyrkulacje (wiosną i jesienią) (rys. 1).



Rys. 1 Zmiany temperatury wody w profilu pionowym zbiornika meromiktycznego w latach 1981-1997

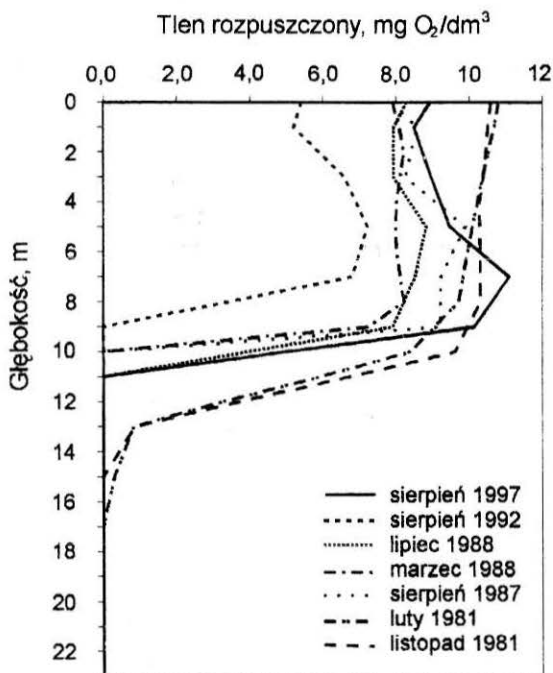
Monimolimnion, to pozornie nienaruszona warstwa wody, utworzona głównie w wyniku silnego zasolenia (sole żelaza). Cechą charakterystyczną tej warstwy jest stała temperatura wody w ciągu roku. Różnica pomiędzy najniższą i najwyższą temperaturą wody w tej warstwie wahała się od 1,5 °C (VIII.1997) do 4,4 °C (VIII. 1987) (rys 1).

Temperatura jest jednym z ważniejszych czynników kształtujących przebieg zjawisk fizycznych oraz procesów chemicznych i biologicznych w zbiornikach wodnych. Śledząc przebieg jej zmian w badanym zbiorniku, w ostatnim dziesięcioleciu (1987-

1997), stwierdza się stopniowy wzrost temperatury w miksolimnionie w okresie stagnacji letnich (rys. 1).

3.2. Tlen rozpuszczony

Zmiany zawartości tlenu w wodzie zbiornika meromiktycznego charakteryzuje przebieg oksykliny w sposób typowy dla jezior silnie zeutrofizowanych. Stwierdza się dostateczne natlenienie wód miksolimnionu i całkowity brak tlenu w monimolimnionie (rys. 2).



Rys. 2 Zmiany zawartości tlenu rozpuszczonego w wodzie w profilu pionowym zbiornika meromiktycznego w latach 1981-1997

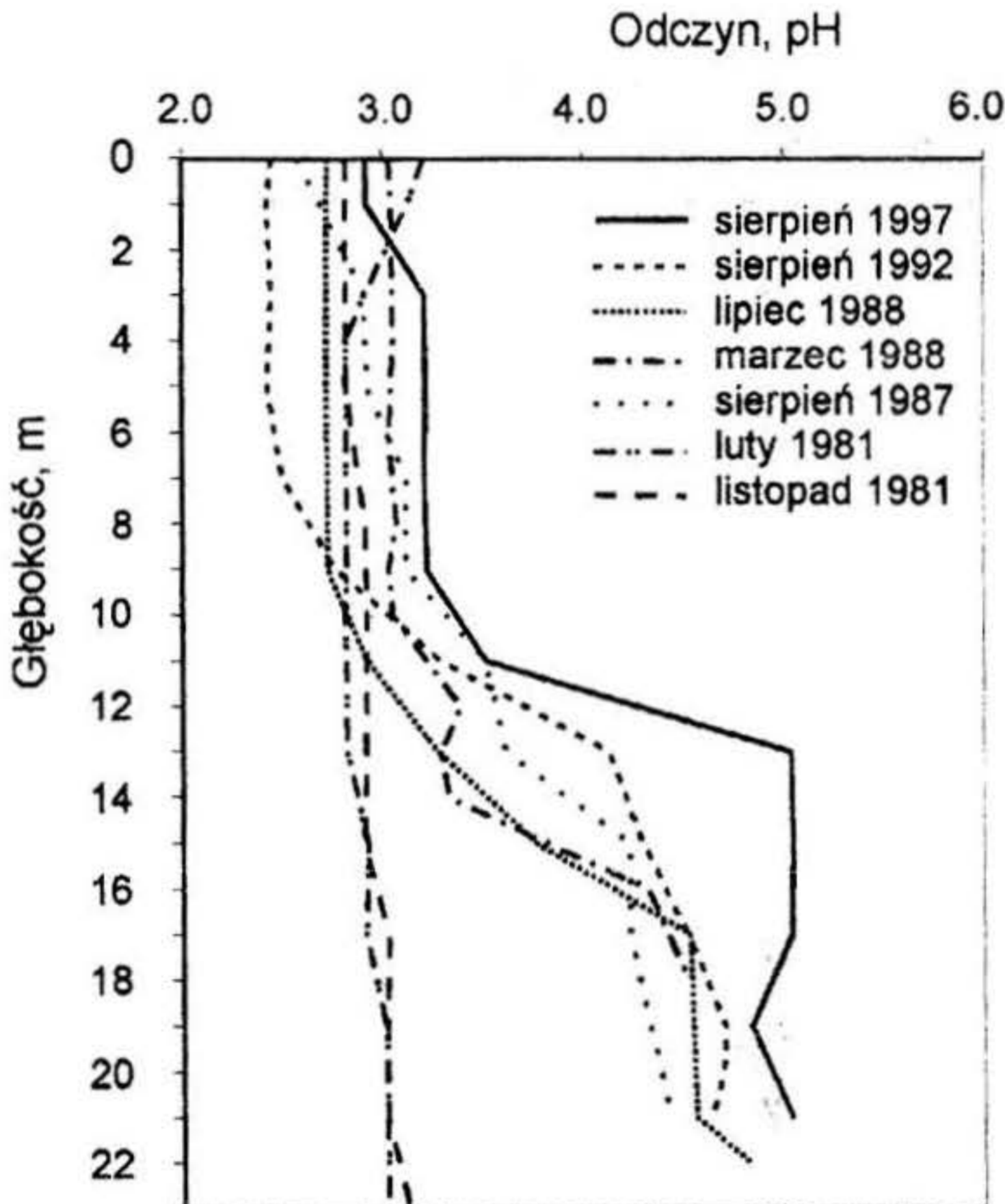
Anaerobowe warunki w wodach monimolimnionu, wywołane brakiem kontaktu z tlenem atmosferycznym, wskazują ponadto na występowanie silnie redukcyjnych procesów w tej warstwie.

Stwierdzenie obecności wprawdzie śladowych ilości tlenu na głębokości 15-16 m w rok 1981 (luty, listopad) stanowi pewien dowód na pogarszanie się warunków tlenowych w monimolimnionie w stosunku do lat późniejszych. Z przebiegu oksyklin w miksolimnionie można wnioskować, o pogarszaniu się warunków tlenowych również i w tej warstwie (rys. 2).

3.3. Odczyn

Badany zbiornik charakteryzuje wyrównany przebieg zmian odczynu w profilu pionowym miksolimnionu, mieszczący się w przedziale 2.7 pH (VIII.1987) do 3.2 pH (VIII.1997), oraz jego wzrost w monimolimnionie do 5.0 pH (VIII.1997) (rys. 3).

Na podkreślenie zasługuje nieznaczny wzrost odczynu w monimolimnionie w stosunku do warstw wody leżących powyżej (miksolimnion) w lutym i w listopadzie 1981 r. (rys. 3). Wzrost odczynu wody w monimolimnionie należy przypisać procesom redukcyjnym, prowadzącym do wykorzystania jonów wodorowych (H^+), których intensywność zdaje się w ostatnich latach wzrastać (rys. 3).



Rys. 3 Zmiany odczynu wody w profilu pionowym zbiornika meromiktycznego w latach 1981-1997

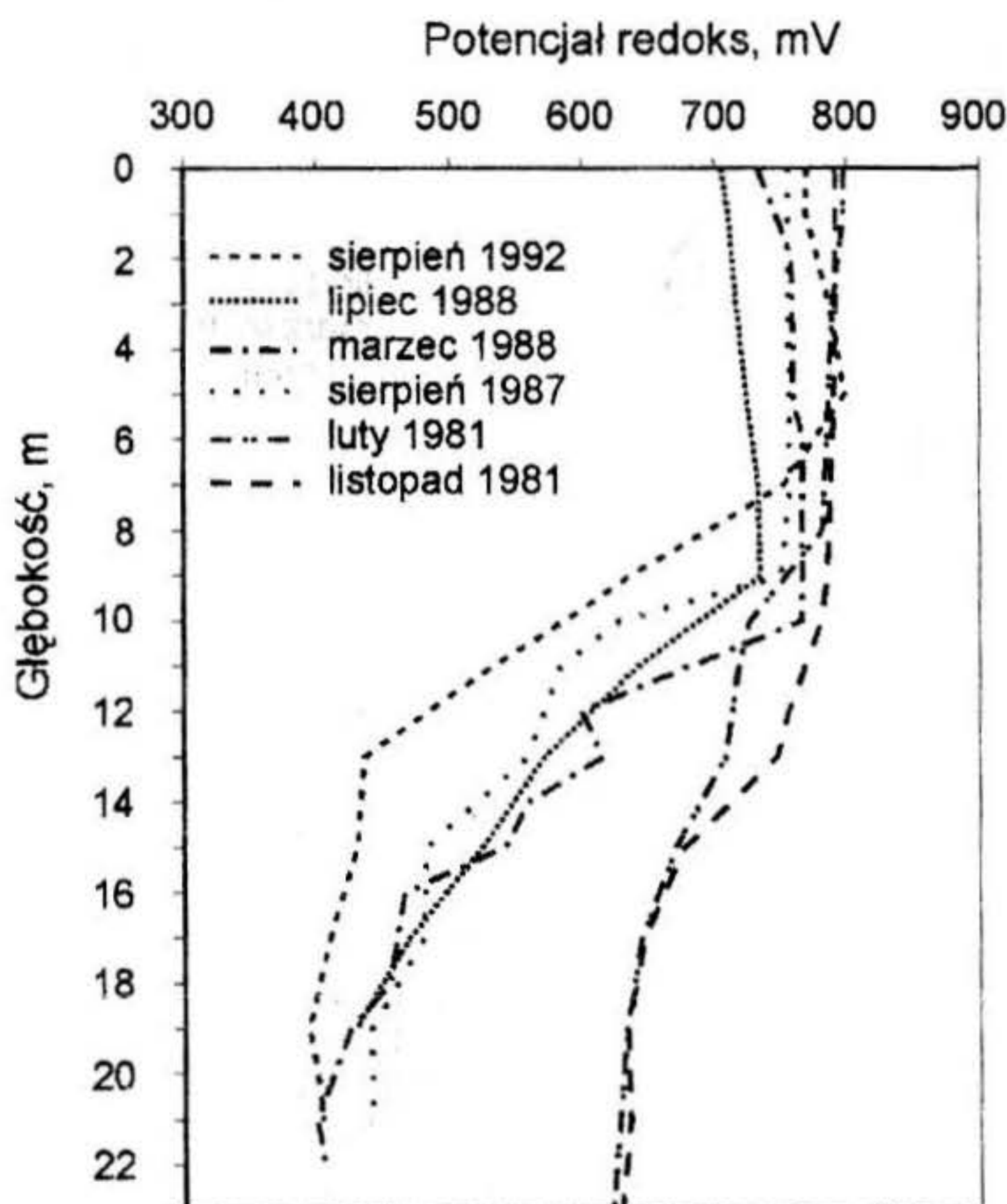
3.4. Potencjał redoks

Zmiany potencjału redoks w profilu pionowym zbiornika są niejako „odwróceniem” przebiegu zmian odczynu (rys. 3, 4).

Najwyższe wartości potencjału redoks wystąpiły w miksolimnionie: od ok. 720 mV (VII.1988) do ok. 770 mV (VIII. 1992). Na głębokości 9-10 m ulegały obniżeniu i w monimolimnionie wynosiły: od ok. 400 mV do ok. 460 mV (VIII.1987). Od prezentowanych wyżej wyników badań zdecydowanie odbiegały wyniki z roku 1981 (620-745 mV) (rys. 4).

3.5. Żelazo ogólne

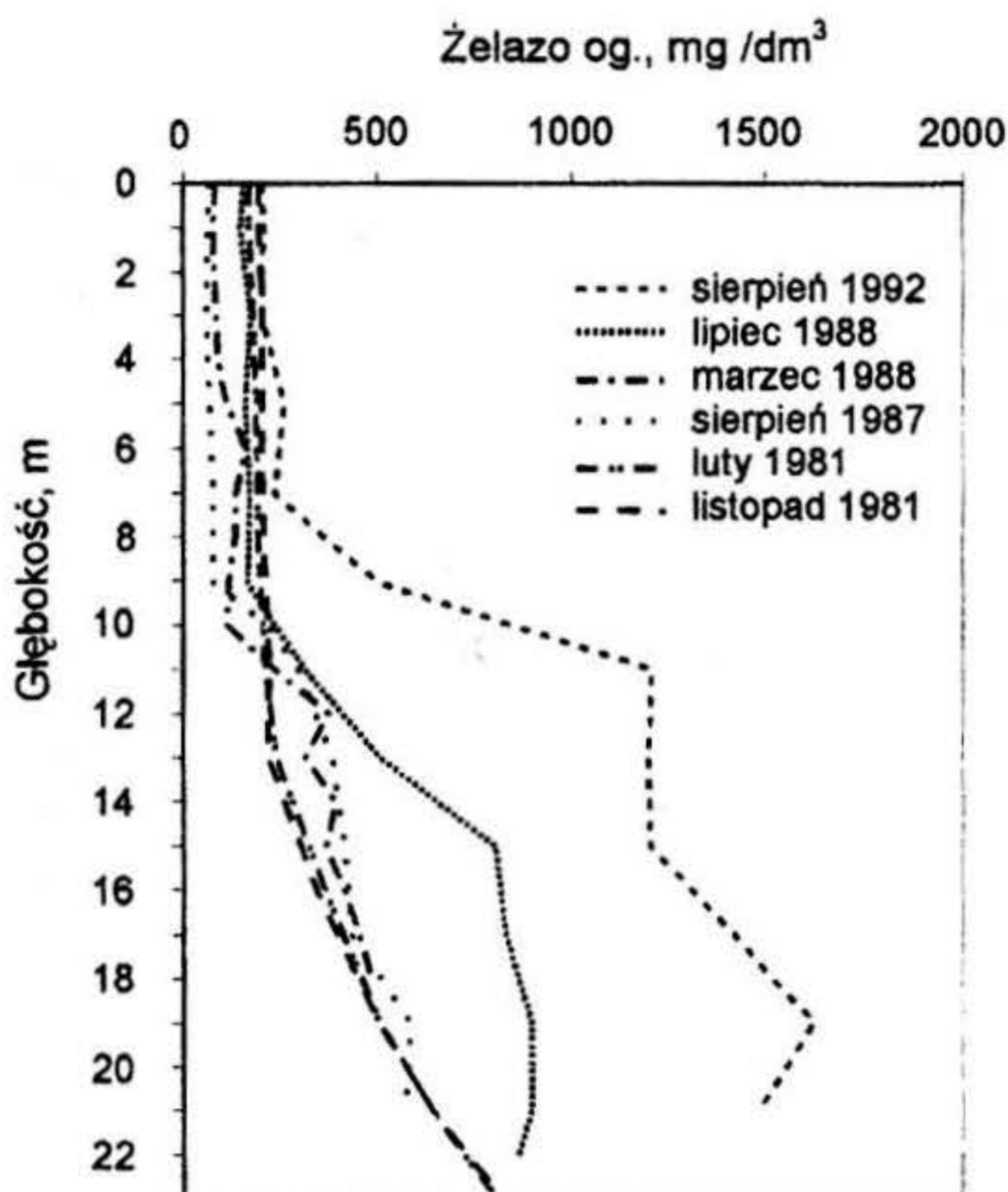
Pierwiastek ten odegrał główną rolę w genezie i rozwoju zbiornika meromiktycznego. Wyniesiony w postaci pirytu na powierzchnię stał się przyczyną zakwaszenia wód i powstania monimolimnionu. Stężenia żelaza w profilu pionowym miksolimnionu były wyrównane i wynosiły od ok. 60 mg Fe/dm³ do ok. 200 mg Fe/dm³ (rys. 5). Wyjątek stanowiły badania z sierpnia 1992 r., kiedy na głębokości 10 m zawartość żelaza ogólnego wzrosła do powyżej 1000 mg Fe/dm³. Poniżej 10 m (monimolimnion) stężenia żelaza, w latach 80-tych, stopniowo wzrastały, osiągając przy dnie wartość 800-900 mg Fe/dm³. Intensywny wzrost zawartości żelaza stwierdzono w sierpniu 1992, zwłaszcza w monimolimnionie, gdzie stężenia tego pierwiastka osiągnęły wartości ok. 1000 mg Fe/dm³.



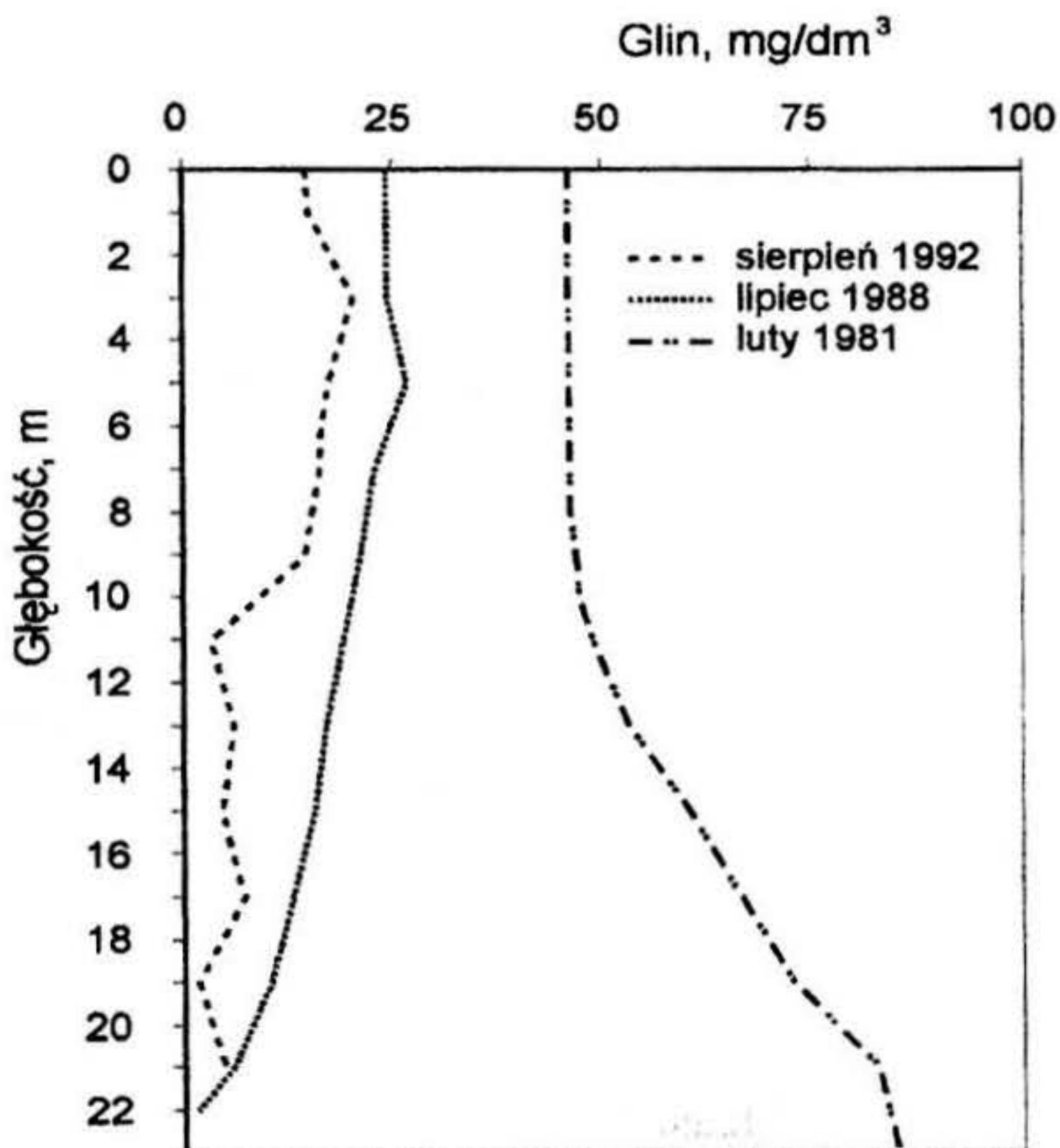
Rys. 4 Zmiany potencjału redoks wody w profilu pionowym zbiornika meromiktycznego w latach 1981-1997

3.6. Glin

Stężenia glinu w wodach badanego zbiornika oznaczano trzykrotnie. W lutym 1981 r. zawartość tego pierwiastka w powierzchniowej warstwie wody wynosiła 47 mg Al/dm³, po czym stopniowo rosła, osiągając nad dnem (monimolimnion) 86 mg Al/dm³ (rys. 6). W latach następnych (VII.1988 i VIII.1989) zawartości glinu w powierzchniowej warstwie wody miksolimnionu były znacząco niższe, wraz ze wzrostem głębokości malały i nad dnem wynosiły 15 mg Al/dm³ (VIII.1992) i 2,1 mg Al/dm³ (VII.1988) (rys. 6).



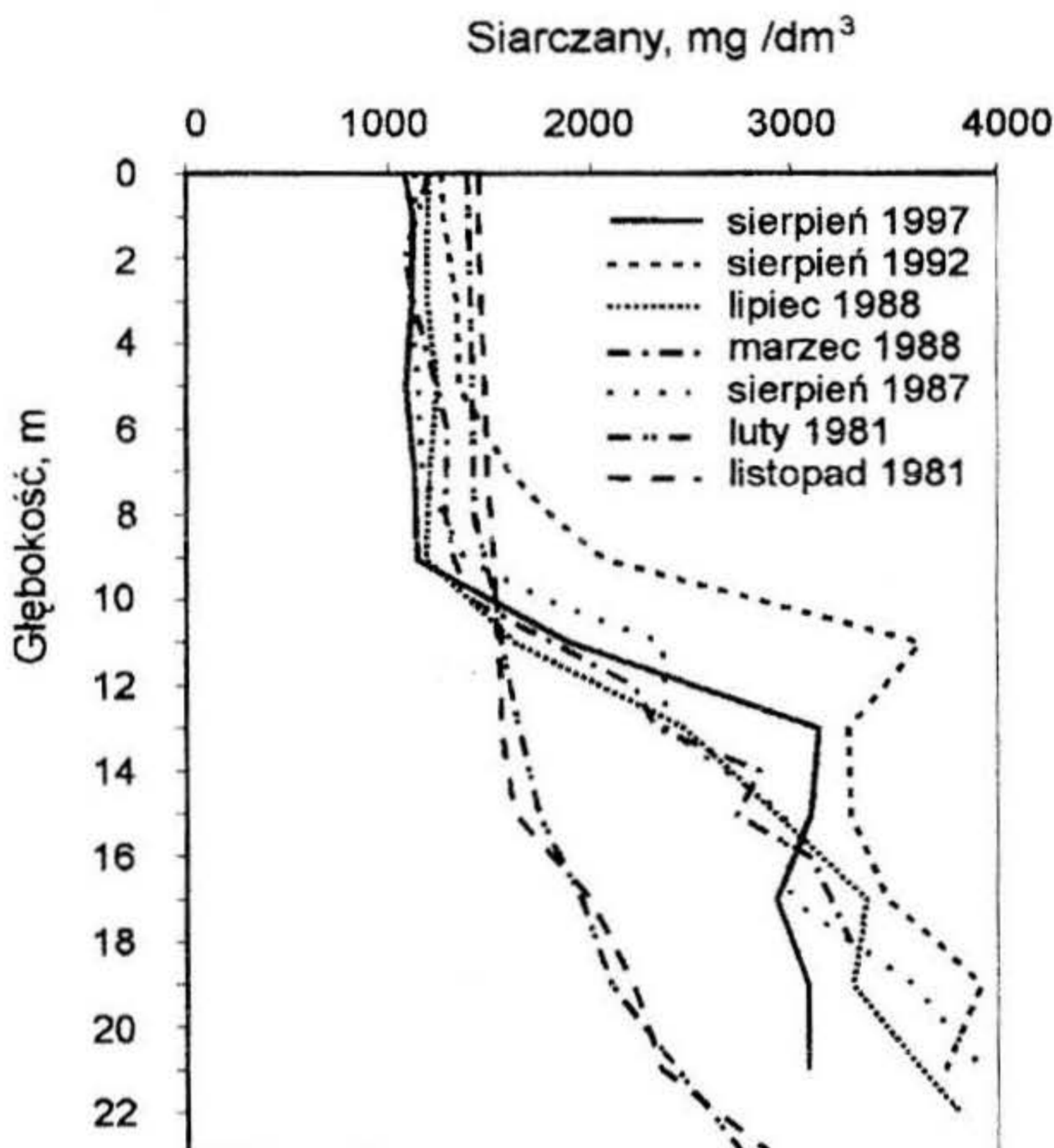
Rys. 5 Zmiany zawartości żelaza w wodzie w profilu pionowym zbiornika meromiktycznego w latach 1981-1992



Rys. 6 Zmiany zawartości glinu w wodzie w profilu pionowym zbiornika meromiktycznego w latach 1981-1992

3.7. Siarczany

W lutym i listopadzie 1981 r., stężenia siarczanów w profilu pionowym miksolimnionu były wyrównane i wahały się od ok. 1400 do 1500 mg SO_4/dm^3 . Poniżej 10 m w monimolimnionie, stopniowo rosły i nad dnem osiągały wartości: 2750 i 2990 mg SO_4/dm^3 (rys. 7).



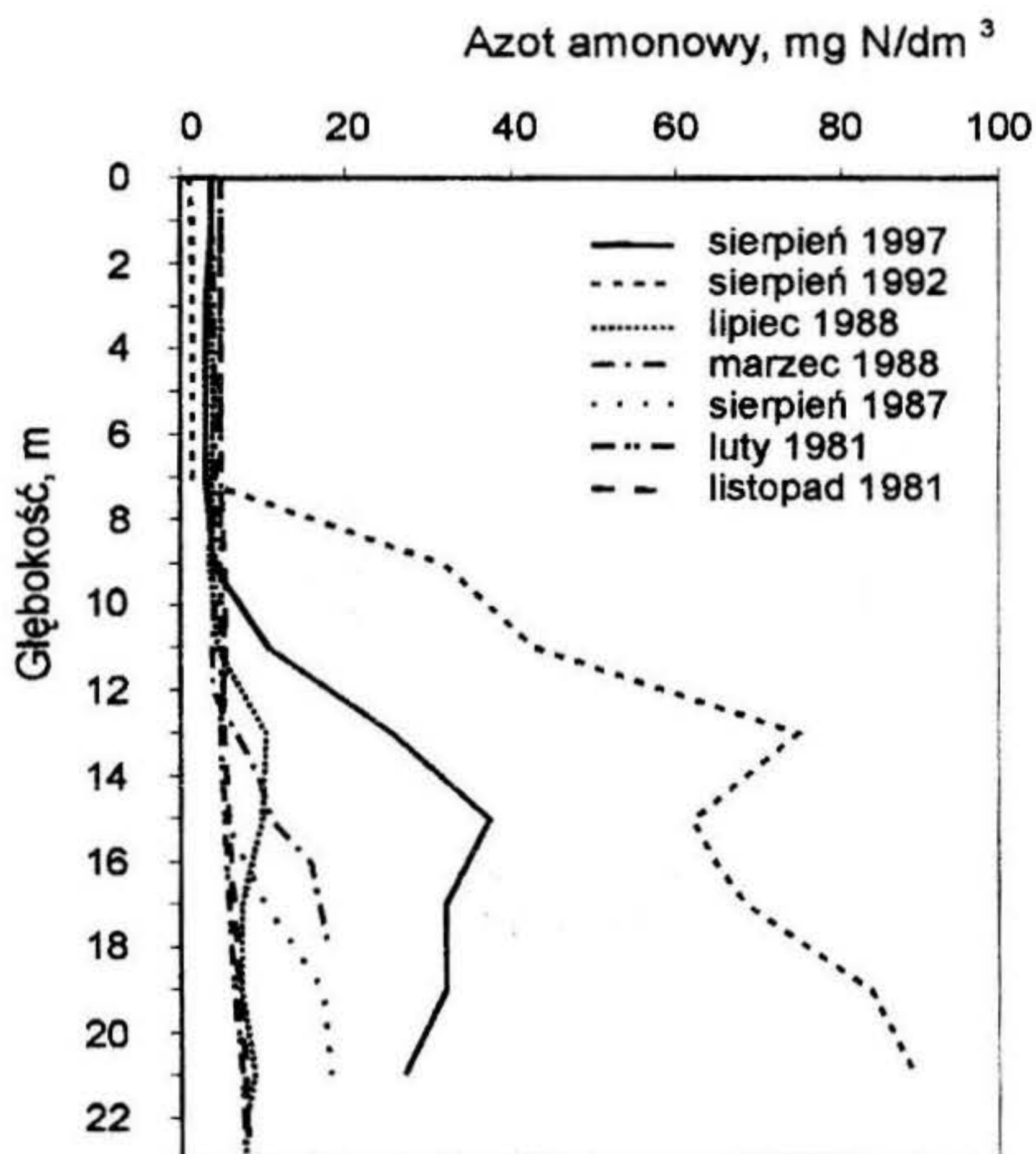
Rys. 7 Zmiany zawartości siarczanów w wodzie w profilu pionowym zbiornika meromiktycznego w latach 1981-1997

W latach 1987-1997 stężenia siarczanów w miksolimnionie nieznacznie obniżyły się, z kolei w monimolimnionie, w stosunku do roku 1981, wyraźnie wzrosły osiągając nad dnem w lipcu 1988 r. 3850 mg SO_4/dm^3 . Wyniki badań z roku 1992 charakteryzował wzrost stężeń siarczanów już na głębokości 7 m, który utrzymywał się w monimolimnionie na tym samym poziomie, osiągając w warstwie przydennej (19 m) 3935 mg SO_4/dm^3 .

3.8. Sole amonowe

Zawartość soli amonowych w profilu pionowym miksolimnionu były zbliżone i nie przekroczyły 5 mg N/dm^3 (z wyjątkiem sierpnia 1992). Zróżnicowanie stężeń tych soli wystąpiło w monimolimnionie i wzrastało wraz z głębokością. Nad dnem zawartości

solii amonowych wahały się od 7.6 mg N/dm^3 (II.1981) do 88.9 mg N/dm^3 (VIII.1992) (rys. 8).



Rys. 8 Zmiany zawartości azotu amonowego w wodzie w profilu pionowym zbiornika meromiktycznego w latach 1981-1997

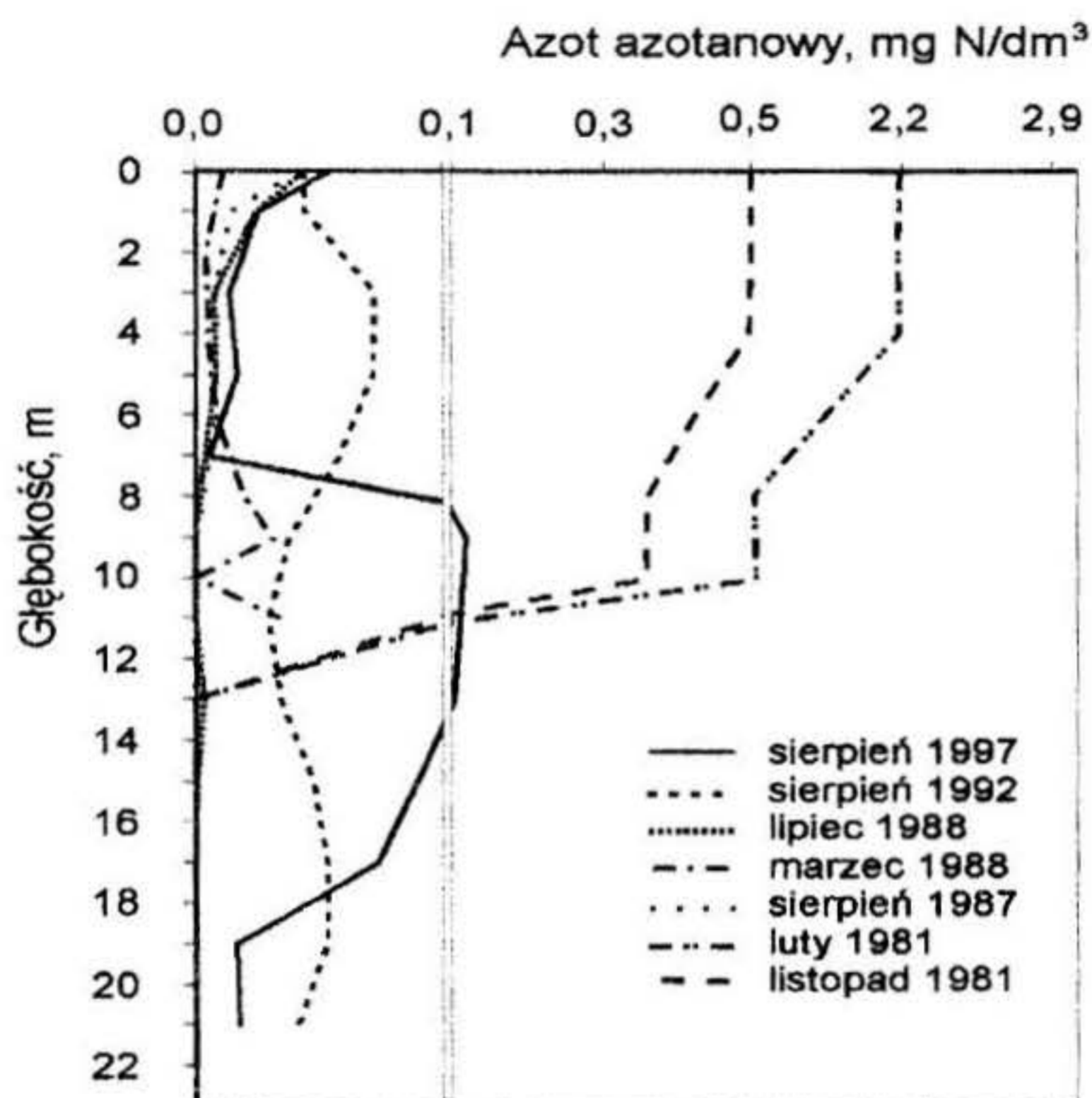
3.9. Azotany

Stężenia azotanów w lutym i listopadzie 1981 r., w profilu pionowym miksolimnionu wahały się od 3.30 do 3.60 mgN/dm^3 , z tendencją do nieznacznego spadku ze wzrostem głębokości.

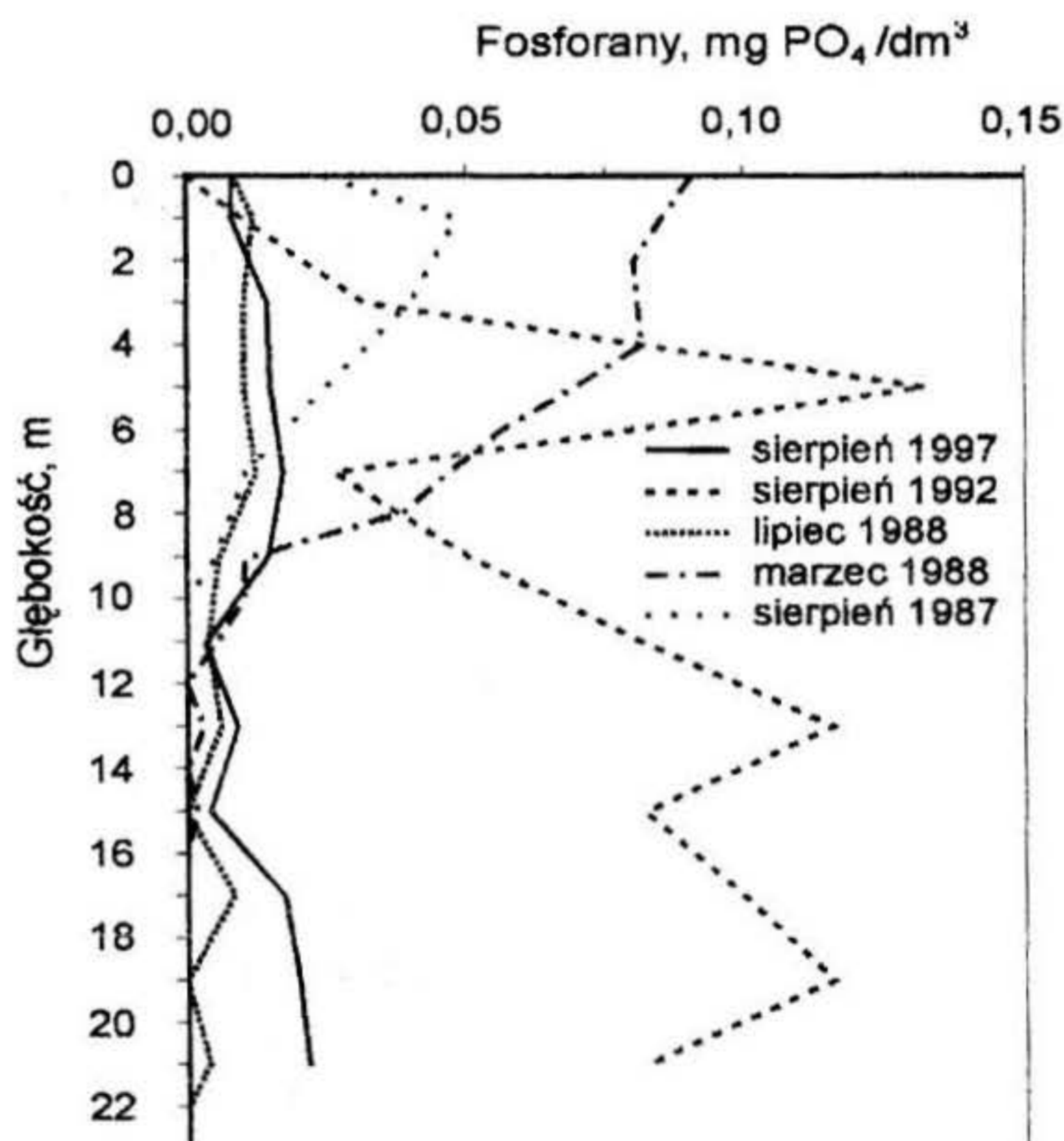
W monimolimnionie azotany już zanikały (rys.9).

3.10. Fosforany

W lutym i listopadzie 1981 r., fosforanów w miksolimnionie dostępnymi metodami nie wykryto. Anion ten pojawił się dopiero na głębokości 13 m (monimolimnion) w stężeniach nie przekraczających $0.001 \text{ mg PO}_4/\text{dm}^3$, które przy dnie wzrastały do 0.002 i $0.003 \text{ mg PO}_4/\text{dm}^3$. W latach 1987-1988 fosforany w miksolimnionie pojawiły się, sięgając wartości $0.10 \text{ mg PO}_4/\text{dm}^3$ (rys. 10).



Rys. 9 Zmiany zawartości azotu azotanowego w wodzie w profilu pionowym zbiornika meromiktycznego w latach 1981-1997

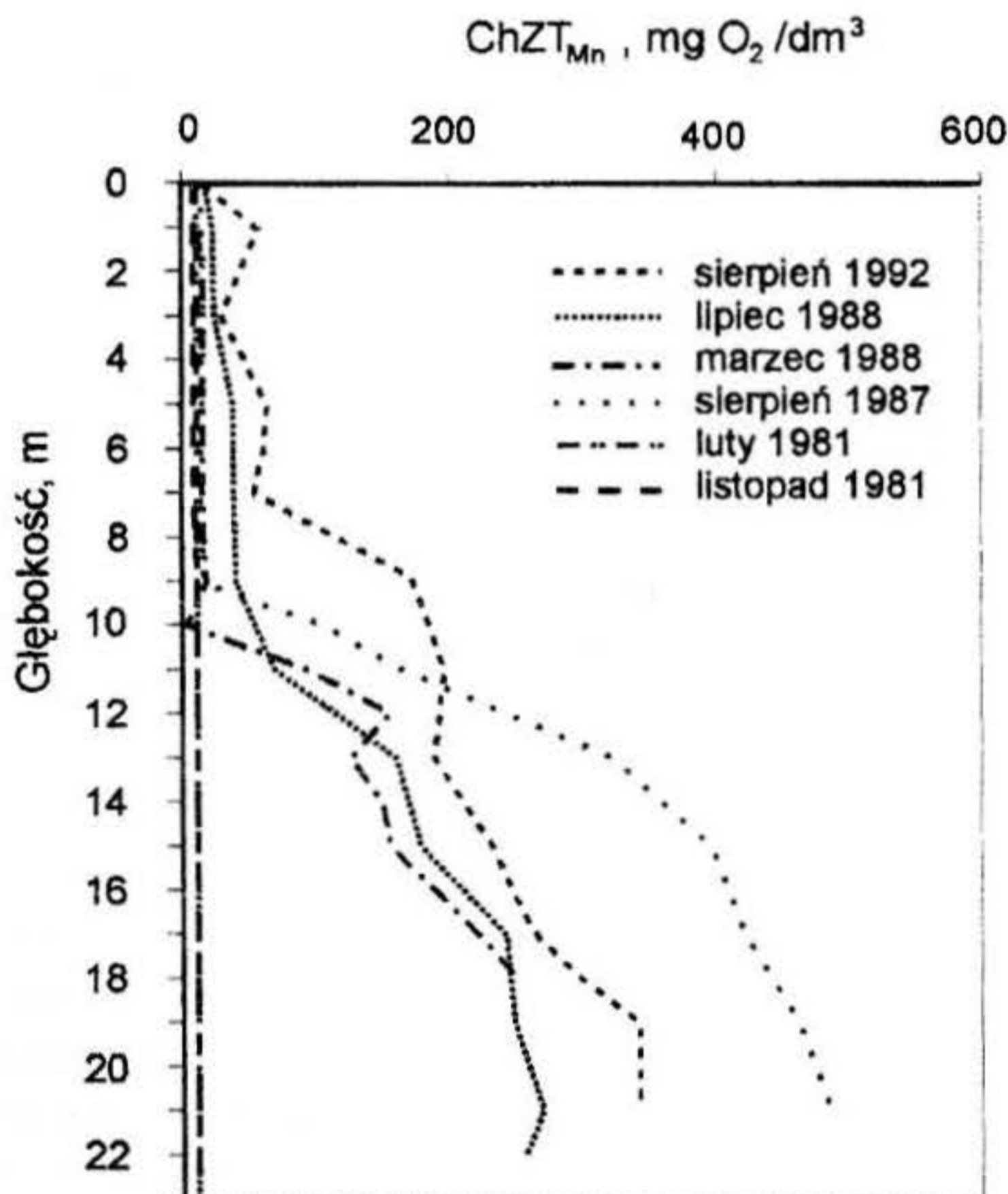


Rys. 10 Zmiany zawartości fosforanów w wodzie w profilu pionowym zbiornika meromiktycznego w latach 1981-1997

W monimolimnionie stężenia tego anionu były niższe i nie przekraczały wartości $0.010 \text{ mg PO}_4/\text{dm}^3$ (rys. 10). Dopiero w roku 1992 zawartości fosforanów wzrosły w miksolimnionie, jak też w monimolimnionie z trzema maksimumami w profilu pionowym. Największe z nich pojawiło się na głębokości 5 m i wynosiło $0.132 \text{ mg PO}_4/\text{dm}^3$ (rys.10). W sierpniu 1997 r. stężenia fosforanów zmalały w stosunku do roku 1992, maksymalne wartości pojawiły się przy dnie i wynosiły około $0.020 \text{ mg PO}_4/\text{dm}^3$ (rys.10).

3.11. Chemiczne zapotrzebowanie na tlen

Stężenia substancji organicznych wyrażonych ChZT w wodach mikro- i monimolimnionu badanego zbiornika, w lutym i w listopadzie 1981 r., wahały się od 4.0 do $7.6 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$, były zatem stosunkowo niskie (rys. 11). W latach 1987-1992 wskaźnik ten wykazywał w miksolimnionie nieco wyższe wartości niż w roku 1981, natomiast wyraźnie wzrastał w monimolimnionie, zwłaszcza w sierpniu 1987 r. (od 104 do $484 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$).

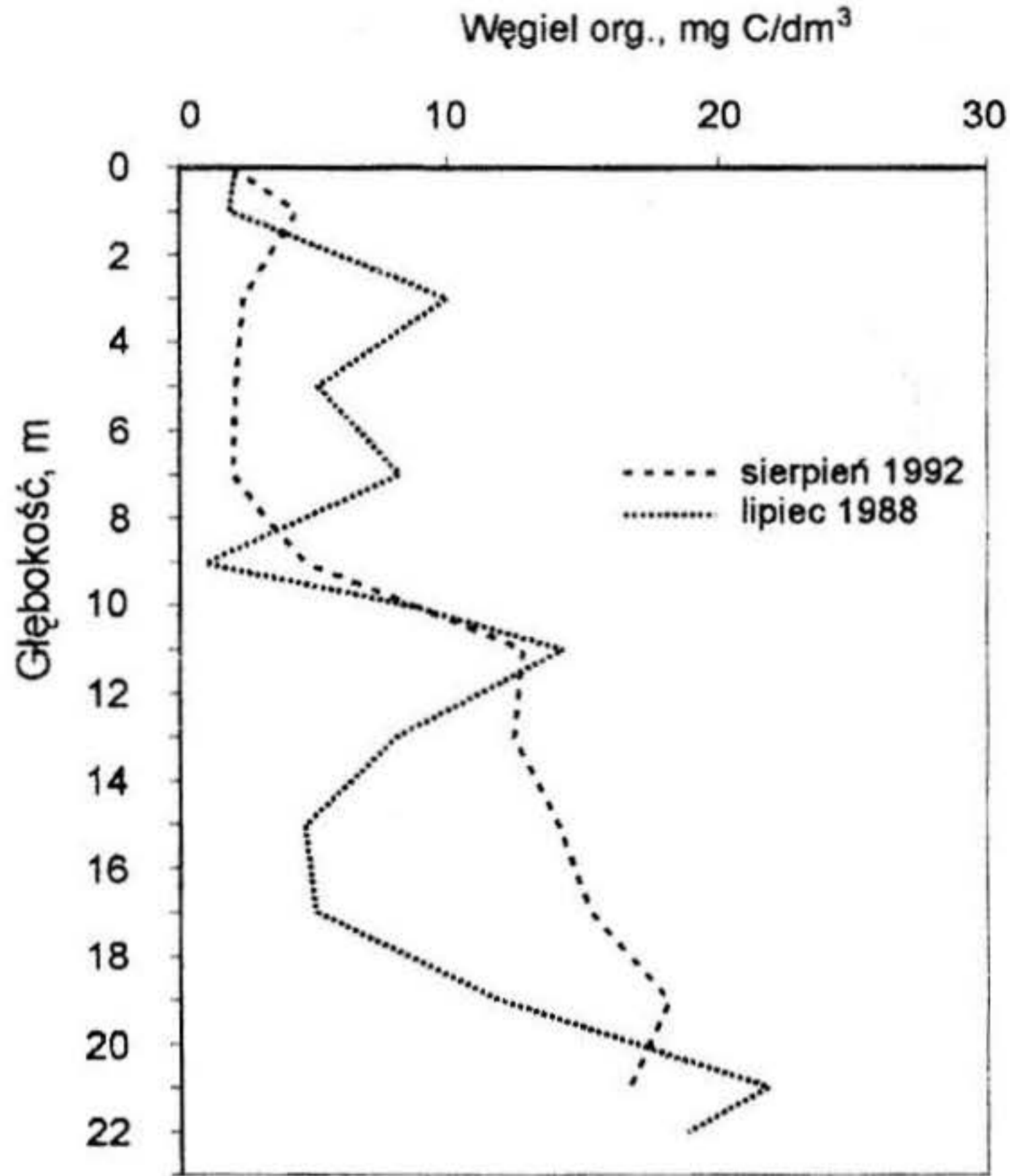


Rys. 11 Zmiany wartości ChZT_{Mn} w wodzie w profilu pionowym zbiornika meromiktycznego w latach 1981-1997

3.12. Węgiel organiczny

Zawartość węgla organicznego oznaczano w roku 1988 i 1992 podczas stagnacji letnich. W miksolimnionie stężenia tego wskaźnika w obu okresach wynosiły od 1.0 do $9.0 \text{ mg C}/\text{dm}^3$, w monimolimnionie były już wyższe i mieściły się w granicach od 4.7

do 22.0 mg C/dm^3 . Przebieg zmian zawartości węgla organicznego w roku 1992 w profilu pionowym całego zbiornika był raczej łagodny, podczas gdy w roku 1988 „skokowy”, z kilku maksimami (rys. 12).



Rys. 12 Zmiany zawartości węgla organicznego w wodzie w profilu pionowym zbiornika meromiktycznego w latach 1981-1997

4. DYSKUSJA

Zjawisko meromiksji, które wystąpiło w badanym zbiorniku, jak też dwóch innych zbiornikach „pojezierza antropogenicznego” ma złożoną genezę, jest to meromiksja ektogeniczna, jak też endogeniczna (Walker i Likens 1975). Powstaniu tego zjawiska sprzyja morfometria ich wyrobisk, wysokie wartości głębokości względnej (0,0788 – 0,0533) oraz otaczający teren (piętrzące się hałdy, niskie usytuowanie misy, otaczające lasy) (Solski, Jędrszak 1991).

Towarzyszący pokładom węgla piryt (FeS_2) ulegał złożonym procesom rozkładu (Baker i Wildshirer 1979, Walsh i Mitchell 1972), powodując powstanie kwasu siarkowego i związanych z tym następstw:

- zakwaszenie wód w stopniu wysoce ograniczającym rozwój życia biologicznego,
- powstanie warunków sprzyjających wietrzeniu skał,
- nagromadzenie soli kwasu siarkowego w przydennych warstwach wody w ilościach prowadzących do utworzenia monimolimnionu,
- pojawienie się w zbiornikach wód typu siarczanowego.

Główną rolę w utworzeniu monimolimnionu należy przypisać żelazu (Kjensmo 1967, 1968) oraz siarce (Carigman 1988, Forsberg i Morling 1988).

Nasuwa się pytanie, czy w okresie ostatnich kilkunastu lat pojawiły się jakiegokolwiek symptomy postępu procesu starzenia się badanego zbiornika. Miarą starzenia się zbiorników meromiktycznych jest intensywność procesów redukcyjnych w monimolimnionie, wyrażona potencjałem redoks (Solski, Jędrzak 1991).

Badania zbiorników meromiktycznych w latach 80-tych wykazały, że potencjał redoks wód monimolimnionu badanego zbiornika był równy lub większy od 0.40 V, wskazując tym samym na nieobecność procesów desulfatyacji. W tym czasie w pozostałych dwóch (starszych) zbiornikach meromiktycznych wartości potencjału redoks wynosiły od 0.300 do 0.212 V, dowodząc pewnego zaawansowania procesów redukcji siarczanów (Solski, Jędrzak 1991).

Obniżenie potencjału redoks w monimolimnionie badanego zbiornika w lipcu 1988 i sierpniu 1992 r. do 0.398 i 0.390 V dowodzi, że zbiornik ten starzeje się.

Stwierdzono, że w okresie kilkunastu lat (1981-1987) dochodziło w badanym zbiorniku do postępującego zróżnicowania pomiędzy mikso- i monimolimnionem, polegającego na wzroście lub zmniejszeniu wielkości (stężeń) następujących wskaźników fizyczno-chemicznych: odczynu (rys. 3), potencjału redoks (rys. 4), oraz żelaza (rys. 5), siarczanów (rys. 7) i azotu amonowego (rys. 8).

W wyniku zakwaszenia wód zbiorników pojezierza kwasem siarkowym, skład jonowy tych wód ulegał przekształceniom, pojawiły się wody siarczanowe. Niektórzy badacze uważali, że rozwój zbiorników pojezierza będzie prowadził w końcowym etapie do powstania wód wodorowęglanowych, typowych dla wód powierzchniowych i gruntowych tego rejonu (Matejczuk 1986, 1992). Okazało się, że w końcowym etapie rozwoju zbiorników pojezierza mogą pojawić się również wody siarczanowe (Solski, Jędrzak 1990). Rozwój zbiorników meromiktycznych okazał się bardziej złożony, w przypadku badanego zbiornika wody miksolimnionu zaliczono do typu siarczanowego wapniowo-magnezowego, zaś wody monimolimnionu do typu siarczanowo-żelazowego (Jędrzak 1992).

O dalszym kierunku rozwoju badanego zbiornika, jak też pozostałych dwóch zbiorników meromiktycznych trudno dzisiaj cokolwiek wnioskować.

LITERATURA

- [1] BAKER R.A., Wildshirer A.G: *Microbial factor in acid mine drainage formation; a pilot plant study*. Environmental Science and Technology, 4/5, 1970, 401-407.
- [2] CARIGNAN R.: *Seasonal dynamics of sulphate hydrogen sulphide near the sediment - water interface of an oligotrophic acid lake*. Verh. Internat. Verein. Limnol. 23, 1988, 106-115.
- [3] FOSBERG C., Morling G.: *Examples of changes in water chemistry during lake acid- and „deacidification”*. Verh. Internat. Verein. Limnol. 23, 1988, 193-199.
- [4] HERMANOWICZ W., Dożańska W., Dojlido J., Kozirowski B.: *Fizyczno-chemiczne badania wody i ścieków*. Wyd. Arkady. W-wa. 1976
- [5] HUTCHINSON G. E.: *A treatise on limnology*. Vol. I. New York, John Wiley a. Sons, Inc., London, Chapman a. Hall, Ltd, 1-1015 p. 1957

- [6] JĘDRCZAK A.: *Skład chemiczny wód pojezierza antropogenicznego w Łuku Mużakowskim*. Wyd. WSI. Zielona Góra 1992.
- [7] KJENSMO J.: *The development of some main features of "iron-meromictic" soft water lakes*. Arch. Hydrobiol. Suppl. 32, 1967, 137-312.
- [8] KJENSMO J.: *Iron as the primary factor rendering lakes meromictic and related problems*. Mitt. Internat. Verein. Limnol., 14, 1968, 83-93.
- [9] MATEJCZUK W.: *Charakterystyka ekologiczna zbiorników wodnych w wyrobiskach poeksploatacyjnych węgla brunatnego*. Praca doktorska PWr, Wrocław, 1986.
- [10] MATEJCZUK W.: *Eunotia exigu (Breb.) jako organizm wskaźnikowy acydotrofi jezior burowęglowych*. Przyroda Środkowego Nadodrza 2. Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Zielona Góra, 7-18.
- [11] SOLSKI A., Jędrzak A., Matejczuk W.: *Skład chemiczny wód zbiorników „pojezierza antropogenicznego” w rejonie Tuplice-Łęknica*. Zesz. Nauk. WSI. Zielona Góra, nr. 84. Inż. Środ. Nr. 4, 1988, 65-92.
- [12] SOLSKI A., Jędrzak A.: *Ionic composition of waters of the „antropogenic lake district”*. Pol. Arch. Hydrob., No. 37/3, 1990, 361-382.
- [13] SOLSKI A., Jędrzak A.: *Meromixis in acidotrophic reservoirs of antropogenic lake district*. Pol. Arch. Hydrob., No. 38. Zesz. 3/4, 1991, 327-346.
- [14] WALKER K.F., Likens G.E.: *Meromixis and reconsidered typology of lake circulation patterns*. Verh. Internat. Verein. Limnol., 19, 1975, 442-458.
- [15] WALSH F., Mitchell R.: *A pH dependent succession of iron bacteria*. Environmental Science and Technology 6/19, 1972, 809-912.