

BARBARA JACHIMKO ***OCENA ZAKWASZENIA WÓD ZBIORNIKÓW „POJEZIERZA ANTROPOGENICZNEGO”****Słowa kluczowe:** zbiorniki acidotroficzne, potencjał neutralizacji, pH*Streszczenie*

W publikacji przedstawiono ocenę zakwaszenia wód zbiorników pojezierza „antropogenicznego” w oparciu o wartości pH i potencjału redoks oraz potencjału neutralizacji. Wskazano na fakt, że zmiany wartości pH w przydennych warstwach wód zbiorników „pozostałych” i acidotroficznych nie odpowiadają rzeczywistym zmianom zakwaszenia wody. Wytypowano najbardziej podatne za zakwaszenie zbiorniki w grupie „pozostałe” oraz zbiorniki acidotroficzne o najbardziej zaawansowanym procesie odkwaszenia.

Wprowadzenie

Na zachodnim skraju województwa zielonogórskiego, tuż nad granicą z Niemcami, na obszarze pomiędzy Tuplicami i Łęknicą znajduje się największe w kraju skupisko sztucznie utworzonych zbiorników wodnych nazwane przez Kozackiego [1976] „pojezierzem antropogenicznym”. Pierwsze informacje o wysokim zasoleniu i kwaśnym odczynie wód tych zbiorników pochodzą od Kozackiego [1976] oraz Mendaluka i Wróbla [1977]. W latach 80-tych Matejczuk [1986] prowadził badania 16 zbiorników w rejonie Łęknicy i Kamienicy. Stwierdził, że wody tych zbiorników charakteryzowała obecność ogromnych ilości związków żelaza i siarczanów oraz odczyn poniżej pH 3. Matejczuk [1986] uważał, że wszystkie zbiorniki „pojezierza” w swoim rozwoju ontogenicznym przechodziły okres acidyfikacji. Z upływem czasu wody zbiorników acidotroficznych, w wyniku procesów chemicznych i biologicznych, ulegają stopniowemu zobojętnianiu. Kolejne badania zbiorników „pojezierza antropogenicznego” prowadzone były latach 1987-1993 [Solski i Jędrzak 1990; Solski

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

i Jędrzak 1991a, 1991b; Jędrzak 1992]. Stwierdzono w nich, że wody około połowy zbiorników mają odczyn kwaśny (zbiorniki acidotroficzne), zaś pozostałe mają odczyn wody zbliżony do obojętnego. W roku 1993 przebadano wody 24 zbiorników w profilu pionowym w okresie stagnacji letniej w zakresie składu fizyczno-chemicznego oraz oceny stopnia eutrofizacji [Najbar 1996, Jachimko 1998], a w 1998 r. ponownie 10 zbiorników acidotroficznych. W latach 2006-2007 w Instytucie Inżynierii Środowiska UZ prowadzono program badawczy, współfinansowany ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach programu Interreg IIIA, dotyczący możliwości rekultywacji największego zbiornika pojezierza (oznaczonego nr 54 – rys. 1). Obecnie monitoring składu wód zbiorników pojezierza nie jest prowadzony. Dotychczas ocenę stopnia zakwaszenia wód zbiorników przeprowadzano w oparciu o wartość pH, zasadowość oraz stężenie siarczanów. Brakowało kompleksowej oceny zakwaszenia wód zbiorników, na podstawie której, można by określić możliwości ich rekultywacji, czy wrażliwość na wtórne zakwaszenie zbiorników „pozostałych”. W publikacji przedstawiono ocenę zakwaszenia wód zbiorników w oparciu o wartości potencjału neutralizacji na podstawie wyników badań składu fizyczno-chemicznego wód w okresie stagnacji letniej w 1993. Pozwoliło to wytypować najmniej zakwaszone zbiorniki acidotroficzne, których rekultywację należy przeprowadzić w pierwszej kolejności oraz określić wrażliwość zbiorników „pozostałych” na ponowne zakwaszenie.

Podstawy teoretyczne

Potencjał neutralizacji – NP, jest wskaźnikiem, który pozwala na zsumowanie wszystkich składników wody o charakterze kwasowym. Definicję potencjału neutralizacji dla środowiska wodnego podał Evangelou [1995]:

$$NP = 2c_{CO_3^{2-}} + c_{HCO_3^-} + c_{OH^-} - c_{HSO_4^-} - c_{H^+} - 2c_{Fe^{2+}} - 3c_{Al^{3+}} - 2c_{Cu^{2+}} \quad (1)$$

c- stężenie jonu, mmol/dm³.

Powyższe wyrażenie zostało stworzone dla wód pokopalnianych po wydobyciu rud metali, które charakteryzują się wysokimi stężeniami metali ciężkich, w tym miedzi. Zawartość miedzi w wodach analizowanych zbiorników nie przekracza 0,1 mmol/dm³ i może być pominięta. Ponieważ w wodach zbiorników pokopalnianych występują znaczne ilości żelaza III i manganu, dla wód zbiorników pokopalnianych węgla brunatnego wyrażenie (1) przybiera postać:

$$NP = 2c_{CO_3^{2-}} + c_{HCO_3^-} + c_{OH^-} - c_{HSO_4^-} - c_{H^+} - 2c_{Fe^{2+}} - 3c_{Al^{3+}} - 3c_{Fe^{3+}} - 2c_{Mn^{2+}} \quad (2)$$

Zgodnie z koncepcją zasadowości i kwasowości wody przedstawioną przez Stumma i Morgana [1995], zasadowość wody – *Alk* można zdefiniować jako:

$$Alk = -c_{H^+} - c_{HSO_4^-} - 3c_{Fe^{3+}} + c_{HCO_3^-} \quad (3)$$

Podstawiając wzór (3) do równania (1) otrzymujemy:

$$NP = Alk + 2c_{CO_3^{2-}} + c_{OH^-} - 2c_{Fe^{2+}} - 3c_{Al^{3+}} - 2c_{Mn^{2+}} \quad (4)$$

Schoepke [1999] uznał, że dla wód zbiorników pokopalnianych NP można zdefiniować w uproszczeniu jako:

$$NP \approx Alk - 2c_{Fe^{2+}} - 3c_{Al^{3+}} - 2c_{Mn^{2+}} \quad \text{mmol/dm}^3, \quad (5)$$

gdzie:

Alk – zasadowość M mmol/dm³, (w powyższych rozważaniach określona jako wynik miareczkowania wodorotlenkiem sodu do pH 4,3).

W wodach kwaśnych NP przyjmuje wartości ujemne, w wodach o charakterze zasadowym – dodatnie. Najczęściej przyjmuje się, że dla rekultywacji zbiornika acidotroficznego należy podnieść wartość NP do powyżej 0,2 mmol/dm³, a stężenie siarczanów obniżyć do 1-2 mmol/dm³.

Teren badań

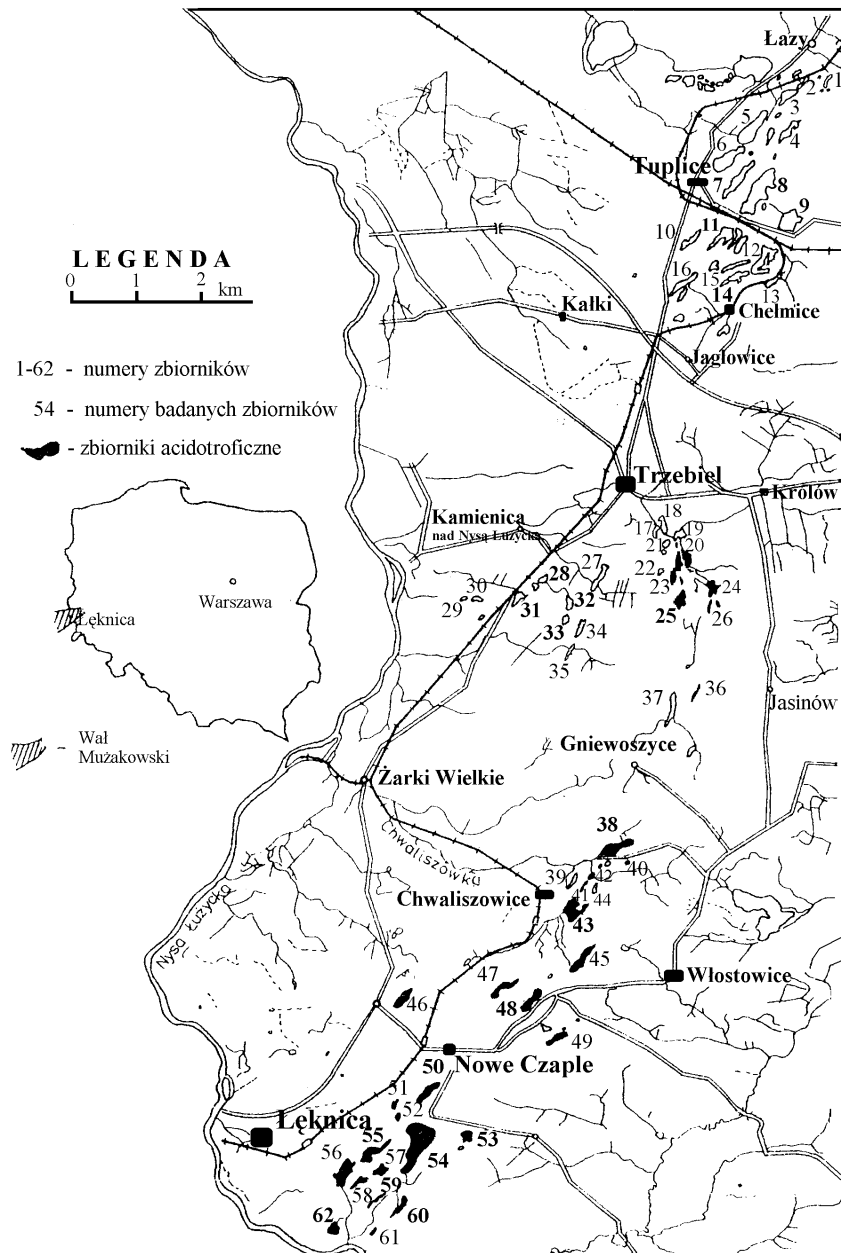
Pojezierze „antropogeniczne” liczy ponad 100 zbiorników o łącznej powierzchni ponad 1 500 tys. m² (rys. 1). Powstanie tych zbiorników wiąże się z eksploatacją węgla brunatnego, którą podjęto w drugiej połowie XIX w. a zakończono w roku 1974. Wiek zbiorników powyroboiskowych waha się obecnie od ok. 30 lat (zb. nr 54) do powyżej 100 lat (rejon Tuplic). Pod względem genezy zbiorniki można podzielić na trzy grupy [Kozacki 1976]. Pierwsza grupa położona w okolicy Tuplic składa się z około 30 zbiorników pochodzenia zapadliskowego. Mają one z reguły wydłużony kształt, o osi podłużnej skierowanej z północnego wschodu na południowy zachód. Powierzchnia tych zbiorników waha się od <1 do 15 ha, a głębokość maksymalna od 1,5 do 5,5 m. Druga grupa, położona w rejonie Trzebiela i Kamienicy, liczy 33 zbiorniki pochodzenia zapadliskowego. Charakteryzują się one stromymi i wysokimi brzegami. Są to zbiorniki małe, o powierzchni nie przekraczającej 5 ha, ale

stosunkowo głębokie (maksymalna głębokość – 9.5 m). Mają bardzo słabo rozwiniętą linię brzegową (z wyj. zbiornika 37). Grupa trzecia liczy około 40 zbiorników położonych na wschód od Łęknicy. Są to zbiorniki pochodzenia wyrobiskowego lub zapadliskowo-wyrobiskowego. Powierzchnia tych zbiorników waha się od 1,85 do ponad 20 ha, a głębokość maksymalna od 3,5 do 21,5 m.

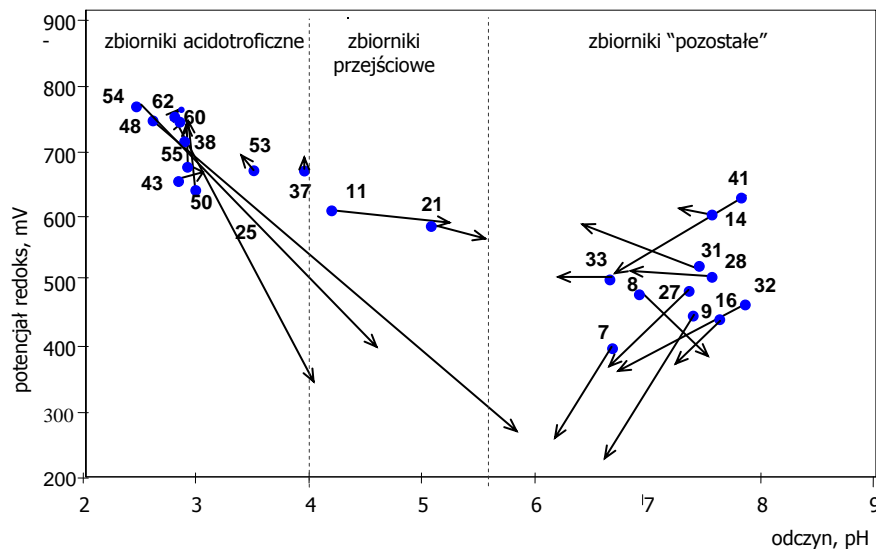
Odczyn i potencjał redoks wód zbiorników

Skład chemiczny zbiorników pokopalnianych kształtowany jest głównie poprzez dopływające wody podziemne. Wypełniają one zapadlisko lub wyrobisko powstałe do wydobywania surowca tworząc zbiornik antropogeniczny. Wydobyty na powierzchnię terenu piryt, który wcześniej znajdował się w strefie saturacji, jest utleniany tlenem atmosferycznym i rozpuszcza się w wodzie. Powoduje to zakwaszenie wód zbiornika do wartości pH około 3. W zbiornikach holomiktycznych i dimiktycznych zakwaszenie wód obserwuje się w całym profilu pionowym. W warstwie monimolimnionu zbiornika meromiktycznego powstają specyficzne warunki dla przebiegu reakcji zmieniających wartości pH wody. Wody zbiorników pojezierza charakteryzowały się bardzo szerokim zakresem odczynu i potencjału oksydoredukcyjnego. Wartość pH wód warstwy powierzchniowej wahała się od 2,45 (zb. nr 54) do 7,81 (zb. nr 14). Potencjał redoks tej warstwy mieścił się w granicach od 772 (zb. nr 54) do 400 mV (zb. nr 7). Na podstawie wartości potencjału redoks i odczynu wód warstwy powierzchniowej wyróżniono trzy grupy zbiorników [Jachimko 1998] – rys. 1:

- a) zbiorniki kwaśne (acidotroficzne), których wody wykazywały odczyn niższy niż 4 pH i potencjał redoks wyższy niż 600 mV; do tej grupy zaliczono 11 zbiorników (nr nr 25, 37, 38, 43, 48, 50, 53, 54, 55, 60, 62);
- b) zbiorniki przejściowe, o odczynie wód w zakresie od 4 do 5.5 pH; do tej grupy zaliczono dwa zbiorniki nr 11 i nr 21;
- c) zbiorniki "pozostałe" o odczynie wód powyżej 5.5 pH i potencjale redoks niższym niż 633 mV; do tej grupy zaliczono 11 zbiorników (nr nr 7, 8, 9, 14, 16, 27, 28, 31, 32, 33, 41).



Rys. 1. Pojezierze antropogeniczne

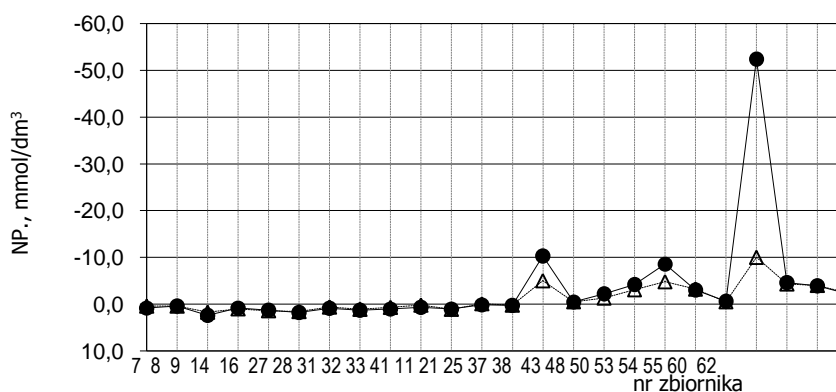


Rys. 2. Zmiany odczynu i potencjału redoks w profilu pionowym badanych zbiorników (kropką zaznaczono wartości dla warstwy powierzchniowej, strzałką – dla warstwy przydennej)

Większość zbiorników wykazywała duże zróżnicowanie odczynu i potencjału redoks w profilu pionowym (rys. 2). Największe zmiany wartości tych wskaźników stwierdzono w zbiornikach nr 25, 48 i 54. Wody w warstwie powierzchniowej tych zbiorników charakteryzowały się silnie kwaśnym odczynem (<3.4 pH) i wysokim potencjałem redoks (>750 mV). W warstwach przydennych odczyn wód był wyższy niż 4 pH, a potencjał redoks mniejszy niż 400 mV. W zbiorniku nr 25 kwasowość mineralna wody, wysoka w warstwie powierzchniowej (3,4 mval/dm³), zmalała do 0.2 mval/dm³ w warstwie przydennej, a w wodach zbiorników nr 48 i 54 pojawiła się zasadowość ogólna. Wody zbiorników z grupy przejściowych oraz zbiorników nr 50 i 43 wykazywały wyższy odczyn i niższy potencjał redoks przy dnie niż na powierzchni. Zbiorniki nr 60, 62, 37 i 38 miały zbliżone wartości odczynu i potencjału redoks w całym profilu pionowym. W większości zbiorników „pozostałych” obserwowano spadek odczynu i wartości potencjału redoks w warstwie przydennej w odniesieniu do warstwy powierzchniowej.

Potencjał neutralizacji wód zbiorników

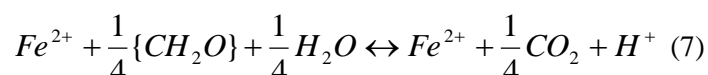
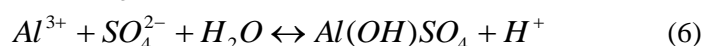
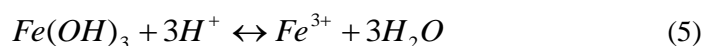
Wartość potencjału neutralizacji badanych zbiorników wahała się od 1,7 do -10 w warstwie powierzchniowej i od 2,4 do -52,4 mmol/dm³ w warstwie przydennej (rys. 3). Zbiorniki „pozostałe” i przejściowe charakteryzowały się dodatnimi wartościami tego wskaźnika, natomiast w zbiornikach acidotroficznych był on ujemny. W większości zbiorników z grupy ”pozostałe” wartość potencjału wzrastała w kierunku od powierzchni do dna. Odwrotny przebieg zmian stwierdzono w trzech zbiornikach tej grupy, przy czym spadek wartości potencjału wynosił 0,2 mmol/dm³. W zbiorniku nr 8, o głębokości 1 m, wartości te były identyczne. Najniższe wartości potencjału neutralizacji, na poziomie 0,4 mmol/dm³, stwierdzono w zbiornikach nr 7, 8 i 33. W warstwach przydennej zbiorników nr 9 i 33 stwierdzono wyższe wartości potencjału, mieszczące się w przedziale od 0,7 do 0,8 mmol/dm³. W zbiornikach przejściowych wartość potencjału wahała się od -0,1 do 0,3 mmol/dm³, przy czym bardziej zakwaszony był zbiornik nr 11. Najmniej zakwaszonymi zbiornikami acidotroficznymi były zbiorniki nr 37 i 53, w których wartość potencjału neutralizacji wahała się od 0,5 do 0,6 mmol/dm³. Najbardziej zakwaszony był zbiornik nr 54, w którym wartość potencjału neutralizacji mieściła się w przedziale od -10,0 w warstwie powierzchniowej do -52,4 mmol/dm³ w warstwie przydennej. Wysokie zakwaszenie wykazywały również zbiorniki nr 25 i 48 (NP w zakresie od -5,0 do 10,3 mmol/dm³).



Rys. 3. Wartość potencjału neutralizacji wód warstwy powierzchniowej (linia przerywana) i warstwy przydennej (linia ciągła) badanych zbiorników

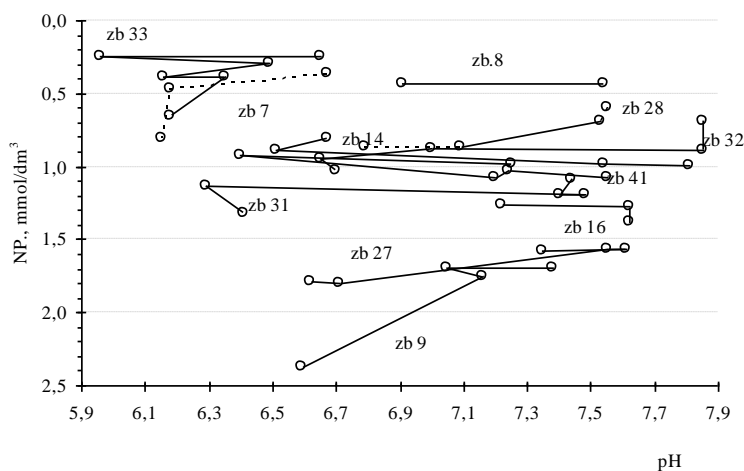
Dyskusja wyników

Zmiany potencjału neutralizacji w wodach badanych zbiorników nie zawsze odpowiadają zmianom potencjału neutralizacji (rys. 4 i 5). W warstwach przydennych zbiorników „pozostałych” obserwowano znaczny wzrost zasadowości wody oraz obniżenie wartości pH. Odwrotne zjawisko stwierdzono w głębiej położonych warstwach zbiorników acidotroficznym nr 25, 48 i 54 (nie ujętych na rysunku), gdzie znacznemu podwyższeniu wartości pH towarzyszy podwyższenie potencjału neutralizacji wody. Schoepke [2001] podaje przykłady reakcji, zachodzących w wodach zbiorników pokopalnianych, które powodują zmiany pH wody, a nie wpływają na wartości PN. Zalicza do nich rozpuszczanie wodorotlenków żelaza II i III, glinu i manganu, rozpuszczanie zasadowych siarczanów żelaza i glinu oraz redukcję żelaza III związkami organicznymi (reakcje 5, 6, 7)

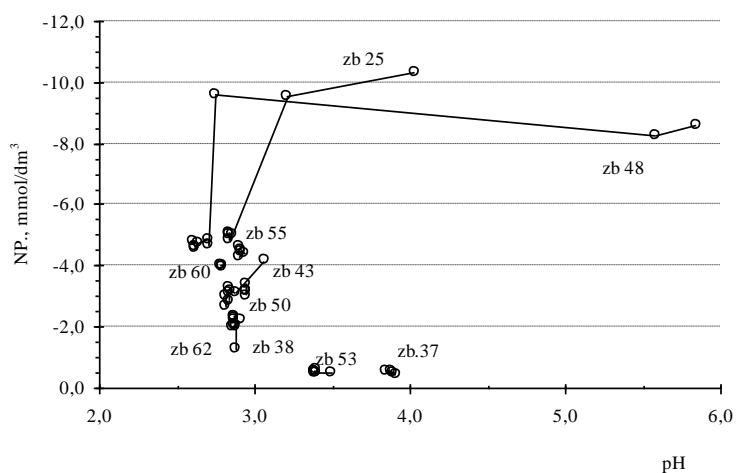


Na podstawie zależności między wartościami pH i potencjału redoks można stwierdzić, że:

- w grupie zbiorników „pozostałych” najbardziej podatne na zakwaszenie lub będące w początkowej fazie odkwaszania są zbiorniki nr 33 i 7;
- w grupie zbiorników przejściowych zbiornik nr 21 ma skład chemiczny bliższy zbiornikom „pozostałym”, a zbiornik nr 11 acidotroficznym;
- w grupie zbiorników acidotroficznym najdalej zaawansowane procesy zobojętniania wód występują w zbiornikach nr 37 i 53;
- wzrost pH wody w przydennych warstwach wody zbiorników nr 25, 48 i 54 nie świadczy o ich rzeczywistym odkwaszeniu.



Rys. 4. Zależność między wartością pH i PN w profilu pionowym zbiorników z grupy „pozostałe”



Rys. 5. Zależność między wartością pH i PN w profilu pionowym zbiorników z grupy „acidotroficzne”

Wartości potencjału neutralizacji wód zbiorników pokopalnianych potwierdziły słuszność przyjętego wcześniej podziału zbiorników pojezierza „antropogenicznego” na „pozostałe”, przejściowe i acidotroficzne. Jednakże ocena zmian zakwaszenia wód zbiorników na podstawie wartości pH i potencjału redoks może prowadzić do niewłaściwych wniosków. Dotyczy to szczególnie

zmian zachodzących w przydennych warstwach wody. Dla właściwej interpretacji procesów zachodzących w zbiornikach, w powyższych rozważaniach należy uwzględnić wartości potencjału neutralizacji.

Literatura

1. KOZACKI L.: *Jezióra antropogeniczne, ich znaczenie w środowisku geograficznym i możliwości zagospodarowania "Jezióra Ziemi Lubuskiej, ich wykorzystanie i ochrona przed zanieczyszczeniami"*, Sympozjum naukowe Łągów, 18-19.05., Wyd. TNOIK, 141-150 Zielona Góra 1976
2. MENDALUK J., WRÓBEL I.: *Sztuczne pojezierze w rejonie Łęknice*. Aura 3,10-11, 1977
3. MATEJCZUK W.: *Charakterystyka ekologiczna zbiorników wodnych w wyrobisku poeksploatacyjnym węgla brunatnego*. Pol. Wrocław, Instyt. Inż. Ochr. Środ., (praca doktorska), Wrocław 1986
4. SOLSKI A., JĘDRZAK A.: *Ionic composition of waters of the „anthropogenic lake district”*. Pol. Arch. Hydrob., No 37/3, 361-382, 1990
5. SOLSKI A., JĘDRZAK A.: *Meromixis in acidotrophic reservoirs of the „anthropogenic lake district”*. Pol. Arch. Hydrob., No 38/3/4, 327-346, 1991a
6. SOLSKI A., JĘDRZAK A.: *Forms of iron in waters of acidotrophic-meromictic reservoirs of the „anthropogenic lake district”*. Pol. Arch. Hydrob., No 38/3/4, 315-326, 1991b
7. JĘDRZAK A.: *Skład chemiczny wód pojezierza antropogenicznego w Łuku Mużakowskim*. Wyd. WSInż. w Zielonej Górze, Seria Monografie Nr 5, ss 135, 1992
8. NAJBAR B.: *Biologiczne i chemiczne wskaźniki stopnia zeutrofizowania wód zbiorników powstałych po eksploatacji węgla brunatnego w okolicach Łęknicy, Trzebiela i Tuplic*. Pol. Wrocław, Instyt. Inż. Ochr. Środ., (praca doktorska) Wrocław 1996
9. JACHIMKO B.: *Krążenie fosforu w wodach zbiorników Pojezierza Mużakowskiego*. Pol. Wrocław, Instyt. Inż. Ochr. Środ., (praca doktorska), Wrocław 1998
10. EVANGELOU V.P.: *Pyrite oxidation and its control*; New York 1995
11. STUMM W., MORGAN J.J.: *Aquatic chemistry – an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*, 2nd ed.; New York 1981
12. SCHÖPKE R.: *Erarbeitung einer Methodik zur Beschreibung hydrochemischer Prozesse In Kippengrundwasserleitern*; Rozprawa doktorska BTU Cottbus LS Wassertechnik, Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, Zeszyt 2, 1999

13. SCHÖPKE R., KOCH R., QUERFELLI I., STRIEMANN M., PREUSS V., REGEL R.. *Anwendung des Neutralisationspotentials bei der Bilanzierung von Saeure-Base-Reaktionen im Umfeld des Braunkohlebergbaues*. Grundwasser 1/2001 23-29, 2001

WATERS ACIDIFICATION OF THE „ANTROPHOGENIC LAKE DISTRICT”

Key words: acidotrophic reservoirs, neutralization potential, pH

S u m m a r y

The acidification of waters of “antrophogenic” lake district reservoirs using pH- value, redox potential and neutralization potential is described. The changes of pH value in bottom layers of waters are opposite to the changes of NP. The most accidified reservoirs in the group “others” and the most neutralized ones in the group accidified are pointed.

W publikacji przedstawiono wyniki badań, prowadzonych 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 INTEREG IIIA Polska (Województwo Lubuskie)-Kraj Związkowy Brandenburgia.