

Irena PLUTA

Główny Instytut Górnictwa, Katowice

ZMIANY CHEMIZMU WÓD W WYROBISKACH GÓRNICZYCH KOPALŃ GZW

Streszczenie. Badania wód dopływających do kopalń z karbonu Górnosląskiego Zagłębia Węglowego, a następnie ich przepływu w wyrobiskach górniczych wykazały znaczące zmiany w ich składzie chemicznym. Przekształcenia chemizmu wód są wynikiem przebiegu procesów: utleniania minerałów siarczkowych, utleniania związków azotu, rozpuszczania skał węglanowych, rozpuszczania składników zawartych w odpadach i substancjach wykorzystywanych w pracach górniczych oraz wytrącania osadów z wód.

CHANGES IN CHEMICAL COMPOSITION OF WATERS IN MINE WORKINGS OF COAL MINES IN USCB (POLAND)

Summary. Waters in the Carboniferous formation of the Upper Silesian Coal Basin are of different origin. Isotope and chemical data allow identification of several types. Studies of chemical composition of mine waters and observations of their inflow into mine workings showed changes. The changes of concentration of chemical components are caused by:

- oxidation of sulphide minerals,
- oxidation of nitrogen compounds,
- dissolution of carbonates rocks,
- dissolution of components of wastes and substances used in mining activities,
- precipitation of deposits from mine waters.

The most important changes in chemical composition of mine waters are caused by wastes from power plants and the oxidation process of sulphide minerals in old mine workings- gobs.

1. Wprowadzenie

Hydrogeologiczna historia obszaru Gómośląskiego Zagłębia Węglowego (GZW) znana jest z wielu prac [np. 1-3]. Z analizy paleohydrogeologicznej [2] wynika, że największe ilości wód przedostały się do karbonu w okresie dolnego permu (czerwony spągowiec). W tym czasie aktywność górotwórcza karbonu doprowadziła do powstania wysokich łańcuchów górskich wokół basenu gómośląskiego i dużych gradientów hydraulicznych umożliwiających głęboką penetrację wód opadowych, które znajdowały ujście w kierunku południowo-zachodnim. W związku z tym, że panował wówczas suchy i gorący klimat, tworzyły się osady soli, które były ługowane w okresach intensywnych opadów. W okresie czerwonego spągowca synsedymencyjne wody karbonu zostały usunięte i zastąpione wodami pochodzącymi z infiltracji. Wody te nie mogły być już wymienione, gdyż nastąpiła penepłenizacja ładu GZW i obniżenie się wzniesień morfologicznych. Wszystkie transgresje i regresje morskie od triasu począwszy, aż do początku tortonu powodowały dalsze wyrównywanie terenu bez możliwości penetracji wód opadowych. Dopiero przed ostatnią transgresją morską w dolnym tortonie na południowym zachodzie uwidoczniły się wyniosłości związane z wydzwignięciem się Karpat, które tworzyły lokalny spływ podziemny. Dopływy wód do karbonu rozpoczęły się na większą skalę dopiero po ostatniej transgresji morskiej, kiedy to zostały uformowane wyniesienia i duże dyslokacje.

Z badań hydrochemicznych prowadzonych przez wielu autorów uzupełnionych następnie badaniami izotopowymi wynika, że wody te różnią się w szczegółach składem chemicznym oraz zawartością izotopów tlenu i wodoru [4-6]. Wody dopływające do kopalń z utworu karbonu to:

- najstarsze solanki paleoinfiltracyjne gorącego klimatu, występujące najczęściej na najniższych poziomach kopalń, w najgłębszych partiach karbonu całego obszaru GZW,
- solanki powstałe w wyniku infiltracji wód opadowych w trzeciorzędzie, po ostatniej transgresji morskiej,
- wody infiltracji czwartorzędowej, w której można wyróżnić wody holocenijskie, interglacialne i glacialne,
- wody infiltracji przedtortonijskiej.

Wyróżnienie wśród wód dopływających do kopalń GZW wód o określonym pochodzeniu napotyka coraz częściej na trudności, a w wielu przypadkach jest niemożliwe. Skład chemiczny i izotopowy wód kopalnianych ulega bowiem zmianom w wyniku procesów zachodzących w czasie ich dopływu, a następnie przepływu przez wyrobiska górnicze, a także w wyniku przedostawania się do nich różnych związków wykorzystywanych w pracach górniczych.

W pracy opisano procesy powodujące zmiany chemizmu wód wypływających z kopalni do wyrobisk górniczych kopalń, które stwierdzono w czasie wieloletnich badań i obserwacji wód kopalnianych. Praca została sfinansowana przez Komitet Badań Naukowych i wykonana w ramach projektu celowego 2561/C.T12-9/99 pt.: "Wypełnianie pustek podziemnych odpadami przemysłowymi jako środek minimalizacji zanieczyszczenia środowiska wodnego powodowanego wodami odprowadzanymi z kopalń".

2. Miejsca zmian chemizmu wód w kopalniach

W wodzie wypływającej z utworów karbońskich może nastąpić zmiana własności już bezpośrednio w miejscu jej dopływu do wyrobiska górniczego. Jest ona wynikiem przepływu wody ze środowiska redukcyjnego panującego w górotworze karbońskim do utleniającego występującego w wyrobiskach górniczych, a będącego efektem wentylacji.

W miejscu dopływu wody do wyrobiska górniczego może nastąpić jej wymieszanie z wodami technologicznymi stosowanymi w różnych pracach górniczych, na przykład do zraszania maszyn i urządzeń górniczych.

Miejscami, w których najczęściej zachodzą znaczące zmiany chemizmu wód, są pustki podziemne pozostałe po eksploatacji węgla. W kopalniach węgla istnieje wiele podziemnych zbiorników, wyrobisk pozostałych po zakończeniu eksploatacji węgla, zwanych zrobami poeksploatacyjnymi. W pustkach tych następuje odsłonięcie skał karbońskich: węgla, piaskowców, iłowców, łupków, doprowadzenie powietrza: tlenu, dwutlenku węgla, a więc wytworzenie rozległej strefy aeracji. W takich warunkach zachodzą procesy wietrzenia i utlenienia skał. Wśród nich najintensywniejszy w skałach karbońskich jest proces utleniania minerałów siarczkowych, głównie żelaza (piryt, markasyt (FeS_2)). Sporadycznie może to dotyczyć również siarczku ołowiu - galeny (PbS), cynku - sfalerytu (ZnS) i miedzi - chalkopiryty (CuFeS_2).

W kopalniach GZW od lat osiemdziesiątych zagospodarowywane są odpady energetyczne. Najczęściej wykorzystywaną technologią ich lokowania jest metoda hydrotechniczna. Odpady energetyczne wprowadzone do pustek podziemnych jako zawiesina odpadowo-wodna ulegają zestaleniu, ograniczając dopływ powietrza i metanu do wyrobisk górniczych, a jednocześnie są źródłem wody odciekającej, o chemizmie zależnym od składu chemicznego lokowanych odpadów energetycznych.

W pracach górnictwych oprócz odpadów wykorzystuje się również różne substancje zawierające rozpuszczalne związki chemiczne. Związki te mogą przedostać się do wód. W celach przeciwpożarowych, a także do zabezpieczania wyrobisk przed zagrożeniem spowodowanym obciążeniami, stosuje się anhydryt i gips. Spośród innych substancji wykorzystywanych w kopalniach wyróżnić należy mocznik jako środek antypirogeny oraz kleje mocznikowe i pianki krylaminowe stosowane do izolacji i uszczelniania górotworu. Miejsca wykorzystania tych substancji to potencjalne źródło zmiany chemizmu dopływającej do nich wody.

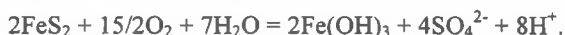
3. Procesy wpływające na zmiany chemizmu wód wypływających z karbonu GZW

Wody wypływające z utworów karbońskich tworzą układ dynamiczny wykazujący znaczną zmienność w czasie przepływu w wyrobiskach górnictwych. Elementami współdziałającymi ze sobą są w takim układzie wody o określonej genezie i składzie chemicznym, skały karbońskie, substancje wykorzystywane w pracach górnictwych oraz gazy kopalniane. W wodach przebiegają reakcje chemiczne, a także procesy fizyczne. Wśród nich można wyróżnić:

- procesy utleniania i redukcji,
- procesy, w wyniku których wody zostają wzbogacone w określone substancje (rozpuszczanie, ługowanie),
- procesy, w wyniku których wody zostają zubożone o określone substancje (krystalizacja, strącenie trudno rozpuszczalnych osadów).

3.1. Utlenianie minerałów siarczkowych

Utlenianie minerałów siarczkowych ma szczególne znaczenie w kopalniach węgla. Mechanizm tego procesu jest od wielu lat przedmiotem wszechstronnych badań. Wyniki ich są różne i wskazują one, że jest on wieloetapowy i zależny od wielu czynników, czasami trudnych do określenia. Generalnie proces utlenienia przebiegać może w dwojaki sposób: przy udziale tlenu lub beztlenowo. W pierwszym przypadku czynnikiem utleniającym jest tlen z powietrza lub wody, w drugim jon Fe^{3+} . Mechanizm utlenienia siarczków w obecności tlenu przedstawić można ogólnym równaniem [np.7]:



Proces utlenienia siarczków na drodze beztlenowej związany jest z redukcją jonów żelaza Fe^{3+} do Fe^{2+} i jest zależny od stosunku jonów $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ oraz adsorpcji Fe^{2+} na powierzchni siarczku.

W wyniku przebiegu wyżej opisanych reakcji oraz procesu hydrolyzy następuje łągowanie do wód produktów reakcji utlenienia minerałów siarczkowych, powodując wzbogacenie ich w siarczany, jony żelaza ($\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$), manganu i innych metali, takich jak np. ołów, miedź, cynk, a także wzrost kwasowości. Utlenianie minerałów siarczkowych obserwuje się w wielu wyrobiskach górniczych kopalń GZW, przede wszystkim w pustkach podziemnych po eksploatacji węgla. Przykładową zmianę w składzie chemicznym wody wypływającej ze zrobów poeksploatacyjnych w kopalni "Moszczenica" (obecnie JAS-MOS) przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Stężenia wybranych składników chemicznych w wodzie dopływającej i wypływającej ze zrobów poeksploatacyjnych kopalni "Moszczenica"

Składnik chemiczny	Stężenie w wodzie dopływającej do zrobów mg/dm^3	Stężenie w wodzie wypływającej ze zrobów mg/dm^3
pH	6,8	4,5
Cl^-	7780	7690
SO_4^{2-}	15	1480
NH_4^+	7,3	2,5
$\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$	1,2	255
Mn	0,3	5,6
Cd	< 0,02	0,05
Cu	< 0,02	0,5
Cr	< 0,05	0,3
Ni	< 0,02	0,4
Pb	< 0,02	1,14
Zn	0,18	1,46

Najbardziej znaczące zmiany będące wynikiem reakcji utleniania minerałów siarczkowych zaobserwowano w wodzie dopływającej do pochylni na poziomie 200 m w kopalni "Marcel". W wodzie tej stwierdzono $\text{pH}=3,0$, stężenie siarczanów $8,8 \text{ g}/\text{dm}^3$, a jonów żelaza $2,1 \text{ g}/\text{dm}^3$.

3.2. Utlenienie związków azotu

W wodach wypływających z górotworu karbońskiego występują różne związki azotu. W znaczących ilościach w niektórych z nich znajduje się jon amonowy. Podstawowym jego źródłem są procesy denitryfikacji azotanów i azotynów oraz beztlenowy rozkład substancji

organicznych. W wodach wypływających z karbonu występują również jony azotanowe i azotynowe (azotanowe (III) i azotanowe (V)). W wielu kopalniach stwierdzono zmiany stężenia tych związków w czasie przepływu wód w wyrobiskach górniczych.

Tabela 2

Stężenia związków azotu w wodzie płynącej
przekopem N-2 na poz. 705 m w kopalni "Pniówek"

Składnik	Stężenie w wodzie na początku przekopu N-2 mg/dm ³	Stężenie w wodzie na końcu przekopu N-2 mg/dm ³
NH ₄ ⁺	4,4	1,9
NO ₃ ⁻	2,1	14,9
NO ₂ ⁻	0,5	1,0

W tabeli 2 podano przykład zmian stężeń związków azotu zaobserwowany w wodzie po jej przepłynięciu przekopem N-2 na poziomie 705 m w kopalni "Pniówek". W czasie przepływu wody wyrobiskiem nastąpiło zmniejszenie stężenia jonów amonowych oraz wzrost zawartości jonów azotanowych. Taki wynik świadczy o przebiegu procesu nityfikacji. W przypadku jonu amonowego zmniejszenie jego stężenia mogło być również wynikiem sorpcji.

3.3. Rozpuszczenie skał węglanowych

Wynikiem reakcji zachodzących w wodach, najczęściej reakcji utleniania minerałów siarczkowych, jest wzrost ich kwasowości, powstanie kwasu siarkowego. W takich warunkach jon wodorowy oddziałuje na skały powodując ich rozpuszczenie. Proces ten, dotyczący przede wszystkim skał węglanowych, można przedstawić reakcjami:



Do wody przedostają się jony: wapniowe, magnezowe oraz węglanowe (wodorowęglanowe). Przykład zmian chemizmu wody będącego wynikiem rozpuszczania minerałów węglanowych, który zaobserwowano w kopalni "Morcinek" przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3

Stężenia wybranych składników chemicznych w wodzie kopalni "Morcinek" przed i po jej kontakcie ze skałą węglanową (margle)

Składnik chemiczny	Stężenie w wodzie dopływającej mg/dm ³	Stężenie w wodzie wpływającej mg/dm ³
Na ⁺	10000	11495
K ⁺	112	205
Ca ²⁺	955	1895
Mg ²⁺	365	470
NH ₄ ⁺	32	0,9
Fe ³⁺ +Fe ²⁺	4,5	1,2
Cl ⁻	17250	20010
SO ₄ ²⁻	160	330
HCO ₃ ⁻	115	370

3.4. Wymywanie związków zawartych w odpadach i substancjach wykorzystywanych w pracach górniczych

W pracach górniczych, jak wspomniano, wykorzystywane są różnego rodzaju odpady i substancje, które są źródłem związków chemicznych przedostających się do wód dopływających do kopalń. Największą grupą odpadów wykorzystywanych w wyrobiskach górniczych są odpady energetyczne.

W latach osiemdziesiątych odpady energetyczne stanowiły popioły lotne ze spalania węgla i żużle. Obecnie są to przede wszystkim produkty pochodzące z procesów odsiarczania spalin oraz ze spalania węgla w kotłach fluidalnych. Produkty te powstają najczęściej podczas stosowania metody wapiennej, w której jako sorbent wykorzystuje się wapno (palone, hydratyzowane).

Ze wszystkich odpadów energetycznych uwalniają się do wód różne związki siarki, przede wszystkim siarczany, a z produktów odsiarczania również jony wapieniowe i wodorotlenowe. W wodach odciekających z miejsc lokowania produktów odsiarczania spalin stwierdzono do 4 g/dm³ siarczanów. W związku z tym, że obecnie praktycznie wszystkie odpady energetyczne wytwarzane w elektrowniach są zagospodarowywane w wyrobiskach górniczych, ich udział w zmianie chemizmu wód dopływających do kopalń jest znaczący.

Do wód dopływających do kopalń przedostają się również związki chemiczne z substancji stosowanych w kopalniach w pracach górniczych. W przypadku wykorzystywania anhydrytu lub gipsu woda kontaktująca się z nimi jest wzbogacana w siarczany i jony wapnia. Przykładowo w

wodzie wypływającej z wyrobiska pożarowego w kopalni "Jastrzębie", w której wykorzystywano anhydryt, stwierdzono 2,2 g/dm³ siarczanów. Woda zastosowana do zraszania ogniska pożarowego tych jonów nie zawierała. W przypadku stosowania mocznika, klejów mocznikowych, pianek krylaminowych istnieje możliwość rozpuszczania się w wodach związków azotu.

3.5. Wytrącanie osadów z wód

W wielu kopalniach GZW, zwłaszcza w południowo-zachodniej jego części, w pobliżu dyslokacji regionalnych (nasunięcie michałkowicko-rybnickie i boguszowicko-rydułtowski), szczelin uskokowych stwierdzono występowanie okruszcowań, głównie siarczanu baru [2]. Krystalizacja barytu powoduje wytrącenie z wód jonów baru i siarczanów. Wytrącenie trudno rozpuszczalnego siarczanu baru (radu) następuje również w czasie kontaktu wód wypływających z karbonu zawierających jony baru, z odpadami, głównie energetycznymi lub substancjami zawierającymi siarczany wykorzystywanymi w pracach górniczych (gips, anhydryt), a także w czasie przepływu wód przez pustki podziemne, w których nastąpił proces utleniania minerałów siarczkowych. Bardzo często osady siarczanowe są zatrzymywane w zrobach poeksploatacyjnych lub w pobliżu miejsc lokowania odpadów, a wody o zmienionym składzie chemicznym przepływają do wyrobisk górniczych.

Wody odsączające się z miejsc lokowania odpadów, w przypadku gdy odpady pochodzą z procesów odsiarczania spalin lub ze spalania węgla w kotłach fluidalnych, zawierają znaczne zawartości jonów wodorotlenowych. W czasie ich kontaktu z wodami dopływającymi do kopalni następuje wytrącenie jonów magnezu. Powstanie osadu wodorotlenku magnezu powoduje neutralizację jonów wodorotlenowych z produktów odsiarczania spalin i jednocześnie zmniejszenie zawartości jonów magnezu w wodach kopalnianych. Przykład zmian zawartości jonów magnezu w wodzie kopalni "Krupiński" kontaktującej się z produktami odsiarczania spalin przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4

Stężenia wybranych składników chemicznych w wodzie kopalni "Krupiński" przed i po jej kontakcie z produktem odsiarczania spalin Elektrowni "Rybnik"

Składnik chemiczny	Stężenie w wodzie przed kontaktem z odpadem mg/dm ³	Stężenie w wodzie po jej wymieszaniu z odpadem mg/dm ³
Ca ²⁺	1945	2780
Mg ²⁺	1300	410
NH ₄ ⁺	22	19
Cl ⁻	33005	32080
SO ₄ ²⁻	15	1525

4. Podsumowanie

Do kopalń Górnośląskiego Zagłębia Węglowego dopływa kilka różnych genetycznie wód o odmiennych składach chemicznych i izotopowych. Obserwacja ich dopływu do kopalń, a następnie przepływu przez wyrobiska górnicze wykazała znaczące zmiany w ich składzie. Przekształcenia chemizmu wód są wynikiem przebiegu następujących procesów:

- utlenienia minerałów siarczkowych,
- utlenienia związków azotu,
- rozpuszczenia skał węglanowych,
- rozpuszczania składników zawartych w odpadach i substancjach wykorzystywanych w pracach górniczych,
- wytrącania osadów z wód.

Najbardziej znaczące zmiany w składzie chemicznym wód wypływających z karbonu powodują odpady energetyczne lokowane w większości kopalń GZW, praktycznie na każdym poziomie oraz proces utlenienia minerałów siarczkowych w pustkach powstałych po eksploatacji węgla.

Wyróżnienie wśród wód dopływających do kopalń GZW wód o określonym pochodzeniu napotyka coraz częściej na trudności, a w wielu miejscach jest niemożliwe. Obecnie, chcąc pobrać wodę wypływającą z utworów karbonu należy przeprowadzić obserwacje i wielokrotne badania stałości jej składu chemicznego i izotopowego.

LITERATURA

1. Pałys J.: O genezie solanek w karbonie na Górnym Śląsku. *Ann. Soc. Geol. Pol.*, T. 36, Nr 2, 1966, 121-154.
2. Pałys J.: Pochodzenie słonych wód w karbonie ważniejszych zagłębi węglowych Europy na tle ich geologicznego rozwoju. *Prace Instytutu Geologicznego nr 62*, 1971, s.65.
3. Rózkowski A., Rudzińska T., Bukowy S.: Thermal brines as a potential source of the ore mineralization of the Silesia-Cracow area.
4. Rózkowski A., Przewłocki K.: Application of stable environmental isotopes in mine hydrogeology taking polish coal basins as an example. In: *Groundwater Hydrogeology*, I. A. E. A., Vienna T. 1, 1974, 481-502.

5. Pluta I., Zuber A.: Origin of brines in the Upper Silesian Coal Basin(Poland) inferred from stable isotope and chemical data, *Applied Geochemistry*, T. 10, 1995, 447-460.
6. Wagner J.: Charakterystyka hydrogeologiczna karbonu produktywnego niecki głównej Gómskiego Zagłębia Węglowego. *Biuletyn PIG*, 383, 1998, 55-96.
7. Barnes I., Clarke F.E.: Geochemistry of groundwater in mine drainage problems, *US Geol. Survey Prof. Papers*, 1964, 473A.

Recenzent: Prof. dr hab. inż. Wiesław Gabzdyl

Abstract

The hydrogeological history of the Upper Silesian Coal Basin and a combined interpretation of isotope and hydrochemical data enable the distinguishing of several types of waters. The following types have been identified connate brine of marine origin which occurs in Miocene formations, the oldest meteoric water, which is buried in the deepest parts of the Carboniferous formations of the whole basin, the Tertiary infiltration at the last hydrogeological cycle after the marine transgression in the Tortonian and the pre-Tortonian infiltration waters. These types of waters have a different in concentration of some major and minor components. Studies of chemical composition of mine waters and observations of their inflow into mine working showed changes. The changes of concentration of chemical components are caused by:

- oxidation of sulphide minerals,
- oxidation of nitrogen compounds,
- dissolution of carbonates rocks,
- dissolution of components of wastes and substances used in mining activities,
- precipitation of deposits from mine waters.

For examples:

- in the water flowing through old mine working in the Marcel Coal Mine the concentration of sulphates was reached up to 8.8 g/dm^3 and iron ions up to 2.1 g/dm^3 , but pH was 3.0,
- in mine water flowing in mine working the Pniówek Coal Mine the concentration of nitrate was changed from 2.1 to 14.9 mg/dm^3 ,
- in water from Morcinek Coal Mine the concentration of calcium was increased but in water from Krupinski Coal Mine concentration of magnesium.

The most important changes in chemical composition of mine waters are caused by wastes from power plants and the oxidation process of sulphide minerals in old mine workings-gobs.