

Krzysztof LABUS

*Politechnika Śląska, Instytut Geologii Stosowanej*

*44-100 Gliwice, ul. Akademicka 2*

## PRÓBA OKREŚLENIA MOŻLIWOŚCI WYSTĘPOWANIA WÓD SIARCZKOWYCH W WYROBISKACH KOPALŃ POŁUDNIOWO-ZACHODNIEJ CZĘŚCI GZW

**Streszczenie.** Na podstawie analiz archiwalnych i rezultatów oznaczeń laboratoryjnych wykonano obliczenia hydrochemiczne, mające na celu określenie występowania wód siarczkowych w południowo-zachodniej części GZW. Występowanie siarki siarczkowej zidentyfikowano dla próbki pochodzącej z KWK "Marcel" oraz dla wód z utworów badenu czeskiej części zagłębia. Zbadane wody z utworów karbonu na terenie polskiej części GZW, mimo znaczących koncentracji  $\text{NH}_4^+$ , charakteryzują się potencjałem Eh umożliwiającym obecność siarki jedynie w formie siarczanów.

## AN ATTEMPT TO DETERMINE THE POSSIBILITIES OF SULFIDE WATERS OCCURRENCE IN MINE WORKINGS WITHIN SOUTHWESTERN PART OF THE UPPER SILESIA COAL BASIN

**Summary.** In order to determine the occurrence of sulfide waters in the south-western part of the Upper Silesian Coal Basin (USCB), hydrochemical calculations were performed, on the basis of archival data and results of chemical analyses. Sulfide sulfur was identified in a sample from the "Marcel" coal mine (Poland), and in groundwaters from Badenian of the Czech part of the USCB. Waters from Carboniferous formation of the Polish part of the USCB, despite significant concentrations of  $\text{NH}_4^+$ , are characterized by Eh values at which only sulfates are present.

### Wstęp

Celem pracy była identyfikacja ewentualnego występowania wód siarczkowych dopływających do wyrobisk kopalń Górnośląskiego Zagłębia Węglowego.

Spodziewano się, że przynajmniej niewielka część archiwalnych analiz kopalnianych będzie pozytywnie identyfikowała obecność siarkowodoru (stwierdzoną organoleptycznie), zwłaszcza w wodach dopływających z trzeciorzędu do szybów. Praca Rózkowskiego et al (1985) [5] zawiera opinię na temat możliwości występowania wód siarczkowych w rejonie, gdzie obecna jest seria gipsonośna trzeciorzędu; w nieistniejącym już uzdrowisku Kokoszycach wykorzystywano właśnie wody siarczkowe. Zbadano także dopływające do wyrobisk kopalnianych lub ujmowane do celów leczniczych wybrane wody związane z utworami miocenu (baden) czeskiej części GZW.

## Założenia do obliczeń hydrochemicznych

Na podstawie przeglądu 2386 zestawów analiz archiwalnych [1] wód z polskiej części GZW stwierdzono, iż siarkowodór został zidentyfikowany w jednej tylko próbce - KWK "Marcel". Do dalszej interpretacji hydrochemicznej wybrano ponadto wody, które charakteryzowały się znaczącymi stężeniami  $\text{NH}_4$ , zakładając, iż związane są one ze środowiskiem redukcyjnym [4]. W celu określenia warunków redukcyjno-utleniających środowiska (Eh nie było w analizach podane) oraz specjacji substancji w badanych wodach, wykonano obliczenia hydrochemiczne. W tym celu wykorzystano pakiet PHREEQCI (zawierający WATEQ4F). Procedurze poddano 7 analiz próbek, pochodzących z następujących kopalń: Anna, Marcel, Rydułtowy, Chwałowice oraz Rymer. Wybór próbek był podyktowany: stabilnością składu wód pobieranych kilkakrotnie w tym samym punkcie, znaczącą mineralizacją ogólną, wysokim prawdopodobieństwem naturalnego pochodzenia wody (np. brak wpływu odcieków z lokowania popiołów).

Dla wód pochodzących z czeskiej części GZW oprócz analiz ich składu (nie obejmujących siarki siarczkowej) wykonano w terenie m. in. oznaczenia pH i Eh. Dysponowano także danymi na temat zawartości i ciśnienia metanu w tych wodach. Posiadane informacje (przy wykorzystaniu pakietu PHREEQCI) pozwoliły na określenie specjacji substancji w badanych wodach. Interpretowano rezultaty analiz 4 próbek, pobranych z ujęć wód leczniczych w Darkowie i Klimkowicach oraz z dopływów do wyrobisk kopalni ČSM Jih i ČSM Sever.

## Rezultaty obliczeń i ich interpretacja

Siarkowodór został zidentyfikowany w jednej tylko próbce - KWK "Marcel"; Przekop Rymerski II; poziom 800. Pobrana tam próbka wody charakteryzowała się mineralizacją 7770 mg/l i stężeniem siarkowodoru 11,84 mg/l, przy obecności siarczanów w koncentracji 627 mg/l. Brak informacji na temat stężeń związków azotowych lub różnowartościowych form żelaza nie pozwala na określenie, czy obecność  $\text{H}_2\text{S}$  nie została podana w analizie omyłkowo, zwłaszcza że w opisie nie ma informacji na temat specyficznego zapachu wody. Wydaje się, że obecność wód z siarkowodorem mogłaby być łatwo zidentyfikowana organoleptycznie przez osoby pobierające próbki. Z drugiej jednak strony potwierdzenie występowania wód siarczkowych (zawierających 1 mg siarki w postaci  $\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + \text{S}^{2-} + \text{S}_2\text{O}_3 + \text{HSO}_3^- + \text{HS}_3^-$ ) wymagałoby zastosowania oznaczeń jodometrycznych [2]. Oznaczenia te w hydrogeologicznej praktyce kopalnianej nie są obligatoryjne. Mimo to na podstawie posiadanych oznaczeń przeprowadzono (opisane dalej) modelowanie specjacji substancji dla tej próbki.

Wszystkie poddane analizie wody miały charakter chlorkowo-sodowych. Ich sucha pozostałość waha się od 7,8 g/l (woda z Przekopu Rymerskiego KWK "Marcel") do 209,6 g/l (woda z chodnika M10 KWK "Marcel" na poziomie 900). Interpretacja wskaźnika hydrochemicznego  $r_{\text{Na/Cl}} < 0,87$  pozwala określić wody próbek 1, 5, 6, 7, 8, 9 i 10 jako reliktove i zmetamorfizowane, znajdujące się w warunkach znikomego przepływu filtracyjnego (tab. 1 i 2). Pozostałe wody mogą mieć słaby kontakt z wodami infiltrującymi z powierzchni lub też uległy wysłodzeniu wskutek dopływu lateralnego wód o niższej mineralizacji. Bliska 0,5 wartość wskaźnika  $\text{Ca}/\text{Ca} + \text{SO}_4$  sugeruje pochodzenie części jonów z rozpuszczenia gipsu przez wodę nr 3 (Rymer).

Mimo iż wszystkie pochodzące z polskiej części GZW wody zawierały  $\text{NH}_4$  w znaczących ilościach, Eh roztworów, obliczone na podstawie obecności związków azotu na różnych stopniach utlenienia) świadczy o warunkach słabo utleniających lub utleniających - Eh od 301 do 408 mV. Nie należy zatem spodziewać się, iż w takich warunkach wody mogłyby zawierać znaczące ilości siarki siarczkowej. Należy tu dodać, że badane wody

Tabela 1

Parametry fizykochemiczne wód pochodzących z polskiej części GZW (koncentracje w mg/l); \*) wartość obliczona

Próbka	Lokalizacja	pH	Eh(mV)	Cl	SO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	Br	J	Ca	Mg	Na	K	NH <sub>4</sub>	Fe	rNa/Cl	rCa/Ca+SO <sub>4</sub>
1	KWK "Rydultowy", przelap W1	7.05	339*	86058	2967	85.4	1.40	18.66	313.7	30.9	4471	2769	47244	465	18	1.80	0.85	0.78
2	KWK "Anna", Szymb Chrobry	7.8	301*	14626	2304	85.4	0.01	0.18	0	0	539	392.77	9800	274	151.2	0.01	1.03	0.36
3	KWK "Rymer", punkt 604	6.95	322*	22870	2850	652.7	0.92	0.60	51.2	11.05	1150	775.2	13840	60.4	5.19	1.50	0.93	0.49
4	KWK "Marcel", przek. Rymerński	7.3	-216*	3699.5	627	817.4	-	-	-	-	200.5	126.6	2299	627.4	-	0.07	0.91	0.43
5	KWK "Marcel", woda z Markłowic	7.3	315*	39038	9	167.8	0.63	2.96	113.3	8.8	2052	1305	19404	210.4	30	0.09	0.79	1.00
6	KWK "Marcel", chodn M10	5.85	408*	1259.48	85.9	36.6	0.02	0.19	483.7	31.3	7116	5290	62648	254.2	13	13.00	0.77	0.99
7	KWK "Chwałowice", przek. Paruszwowic	6.55	373*	82244	40.3	125.1	0.00	0.01	206.7	15.1	3427	3025	44371	488.8	40	2.90	0.83	1.00

Tabela 2

Parametry fizykochemiczne wód pochodzących z czeskiej części GZW (koncentracje w mg/l); \*) wartość obliczona

Próbka	Lokalizacja	pH	Eh(mV)	Cl	SO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub>	Br	J	Ca	Mg	Na	K	Fe	rNa/Cl	rCa/Ca+SO <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O[ob]	P gazu[Mpa]
8	Darkov, otw. 373	7.08	-162.4/-265*	19083	0.96	205.5	87	25.8	758	306.3	9428	97	8.85	0.76	1.00	0.95	3.4
9	Darkov, otw. Helena	7.06	-124/-260*	11990	1.73	288.3	60	24.7	382	164.6	5960	65	0.33	0.77	1.00	0.3	1
10	Kopalnia CSM Sever	6.51	35.6/-167*	12762	134.49	297.5	60	6.69	303.3	180.4	6357	85.2	1.14	0.77	0.84	0.95	3
11	Kopalnia CSM Jlh	6.5	63.8/-133*	24106	16.87	128.8	127	10.7	813.4	457.4	13887	123.6	0.80	0.89	0.99	0.95	3

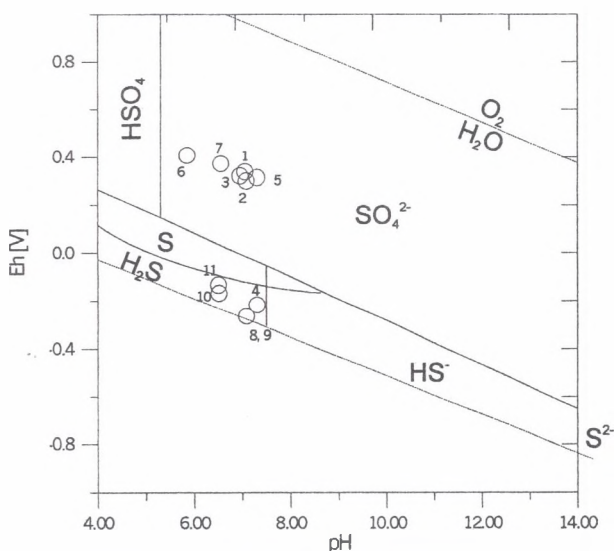
pochodzą głównie z utworów karbonu. Rozkład siarczków przy udziale dwutlenku węgla i wody ( $\text{FeS}_2 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S} + \text{S} + \text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ ) nie może zachodzić ze względu na (potwierdzony wynikami obliczeń) niedobór  $\text{CO}_2$ . W wodach wspomnianego wcześniej uzdrowiska w Kokoszycach siarkowodór mógł pochodzić z redukcji, przez mikroorganizmy, siarczanów zawartych w osadach trzeciorzędu.

Tabela 3  
Formy występowania siarki w badanych wodach (koncentracje w mol/l)

Próbka	Lokalizacja	$\text{S}^{2-}$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{HS}^-$	$\text{S}^0$
1	KWK "Rydułtowy"; przekop W1	-	-	-	$3.61 \cdot 10^{-2}$
2	KWK "Anna"; Szyb Chrobry	-	-	-	$2.47 \cdot 10^{-2}$
3	KWK "Rymer"; punkt 604	-	-	-	$3.98 \cdot 10^{-2}$
4	KWK "Marcel"; przek. Rymerski	$3.49 \cdot 10^{-4}$	$9.6 \cdot 10^{-5}$	$2.32 \cdot 10^{-4}$	$6.56 \cdot 10^{-3}$
5	KWK "Marcel"; woda z Markłowic	-	-	-	$9.98 \cdot 10^{-3}$
6	KWK "Marcel"; chodn. M10	-	-	-	$1.12 \cdot 10^{-3}$
7	KWK "Chwałowice"; przek. Paruszowiec	-	-	-	$4.85 \cdot 10^{-4}$
8	Darkov; otw. 373	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$2.9 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$2.39 \cdot 10^{-13}$
9	Darkov; otw. Helena	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$6.2 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$1.76 \cdot 10^{-12}$
10	Kopalnia ČSM Sever	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$1.34 \cdot 10^{-3}$	$7.7 \cdot 10^{-5}$	$7.7 \cdot 10^{-12}$
11	Kopalnia ČSM Jih	$1.76 \cdot 10^{-4}$	$1.73 \cdot 10^{-4}$	$2.89 \cdot 10^{-5}$	$1.23 \cdot 10^{-13}$

Na podstawie obliczeń specjacji składników opisanych wyżej wód stwierdzono, iż dominującą formą związków siarki jest jon  $\text{SO}_4^{2-}$  (tab.3), wody wykazują ponadto nasycenie węglanem wapnia oraz tlenkami i wodorotlenkami żelaza.

Pochodząca z przekopu rymerskiego na poziomie 800 m w KWK Marcel woda (nr 3) z siarkowodorem charakteryzuje się obliczonym potencjałem Eh równym -216 mV. Jak wykazano poprzez obliczenia specjacji, w wodzie takiej może znajdować się siarka siarczkowa głównie w formie  $\text{HS}^-$  ( $2,3 \cdot 10^{-4}$  mol/l) oraz  $\text{H}_2\text{S}$  ( $9,6 \cdot 10^{-5}$  mol/l). Położenie próbki na diagramie występowania form siarki w zależności od warunków Eh i pH ukazano na rys.1.



Rys. 1. Położenie analizowanych wód na tle diagramu współwystępowania form siarki (diagram dla temp. 25°C; wg Alekin, 1970 vide Macioszczyk, 1987)

Fig. 1. Analyzed groundwaters on the background of pH-Eh diagram for sulfur (diagram for 25°C; after Alekin, 1970 vide Macioszczyk, 1987)

Wody z utworów badenu czeskiej części GZW charakteryzują się suchą pozostałością od 19.4 do 39.3 g/l i są wykorzystywane do celów balneologicznych. Są one nasycone biogenicznym metanem (tab.3) [3, 6]. Obliczenia specjacji substancji dokonano na podstawie analiz własnych oraz informacji na temat zawartości i ciśnienia metanu w tych wodach. Należy dodać, iż terenowe oznaczenia pH i Eh mogły być obarczone błędem wynikającym z dokonywania pomiarów w warunkach silnego odgazowania tych wód, zwłaszcza w przypadku próbek z kopalni ČSM (gdzie słabo wyczuwalny był siarkowodor). Dlatego też w obliczeniach uwzględniono poprawkę na pierwotną zawartość metanu.

Uzyskane rezultaty dowodzą, iż w wodach pobranych w czeskiej części GZW dominującą formą występowania siarki jest siarka siarczkowa, w stężeniach od  $1,8 \cdot 10^{-5}$  mol/l = 0,6 mg/l (Darkov - otw. Helena) do  $1,4 \cdot 10^{-3}$  mol/l = 44,8 mg/l (kopalnia ČSM Sever). Występuje ona w formie  $\text{HS}^-$  (od  $2,9 \cdot 10^{-6}$  mol/l do  $1,34 \cdot 10^{-3}$  mol/l) oraz  $\text{H}_2\text{S}$  (od  $2,9 \cdot 10^{-6}$  do  $7,7 \cdot 10^{-5}$  mol/l) (tab.3). Koncentracje siarki siarczkowej obliczone dla próbek 4, 8, 10 i 11 przekraczają wartość 1 mg/l [2], wymaganą dla wód leczniczych. Stężenia siarkowodoru obliczone dla próbek 4, 10 i 11, wynoszące odpowiednio 3,3 mg/l, 46,0 mg/l i 6 mg/l przekraczają poziom progu zapachowego 0,05 mg/l [7].

## Podsumowanie

Przeprowadzony we wstępnym etapie pracy przegląd danych opisujących wody pobrane w KWK "Rydułtowy", KWK "Anna", KWK "Chwałowice" i KWK "Marcel" oraz wykonane, przykładowe obliczenia hydrochemiczne pozwalają przypuszczać, iż obecność naturalnych wód siarczkowych w wyrobiskach tych kopalń jest mało prawdopodobna. Zidentyfikowane wystąpienie wody z siarkowodorem w KWK "Marcel" miało charakter incydentalny, a jej skład mógł być wynikiem kontaktu wód z rozkładającymi się odpadami organicznymi. Wyniki modelowania pokazują, iż siarczki są obecne w wodzie dopływającej z utworów badenu do wyrobisk kopalń w czeskiej części GZW. Podobne wody mogą być związane z utworami wodonośnymi warstw dębowieckich na terenie Polski.

*Artykuł jest efektem prac finansowanych przez Komitet Badań Naukowych - Grant nr 1154/T12/2001/21*

*Autor w trakcie opracowywania artykułu korzystał ze stypendium Programu Stypendialnego NATO (IV Konkurs)*

## LITERATURA

1. Analizy archiwalne: KWK "Rydułtowy", KWK "Anna", KWK "Chwałowice", KWK "Marcel".
2. Dowgiałło J., Karski A., Potocki I.: Geologia surowców balneologicznych. Wyd. Geol., Warszawa 1969.
3. Grmela A.: Hydrogeologie, w: Dopita (red.), Geologie česke části hornoslezské panve. Min. Ziv. Prostř., Praha 1997.
4. Macioszczyk A.: Hydrogeochemia. Wyd. Geol., Warszawa 1987.
5. Rózkowski A., Kowalczyk A., Kropka J., Liszkowska E., Witkowski A.: Wody mineralne potencjalnie lecznicze w Górnośląskim Zagłębiu Węglowym. Prace Nauk. U. Śl. Geologia t. 8, Katowice 1985.
6. Tyčler J.: Novy Darkov - jimaci centrum - provozni řad. AQ-test, s.r.o., 1994.

7. Witczak J., Adamczyk A.: Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania, t. II. Bibl. Monitoringu Środowiska, Warszawa 1995.

Recenzent: Prof. zw. dr hab. Aleksandra Macioszczyk

### Abstract

In order to determine the occurrence of sulfide waters in the south-western part of the Upper Silesian Coal Basin (USCB), hydrochemical calculations were performed (using PHREEQCI package), on the basis of archival data and results of chemical analyses.

Sulfide sulfur was identified in a sample of brackish water (7,7 g/l dry residue) taken at the depth of 800 m in the "Marcel" coal mine (Poland). The water contained HS ( $2,3 \cdot 10^{-4}$  mol/l) oraz H<sub>2</sub>S ( $9,6 \cdot 10^{-5}$  mol/l) at Eh value of -216 mV. The remaining waters from Carboniferous formation of the Polish part of the USCB, despite significant concentrations of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, are characterized by Eh values from 301 to 408 mV, at which only sulfates are present.

Analyzed groundwaters from Badenian of the Czech part of the USCB were sampled in the Spas of Darkov and Klimkovice as well as in the coalmines ČSM Jih and ČSM Sever. They are saturated with biogenic methane, and characterized by dry residue values from 19.4 to 39.3 g/l. Hydrochemical calculations proved the domination of sulfide sulfur in these waters. It is present in the form of HS<sup>-</sup> (from  $2,9 \cdot 10^{-6}$  mol/l to  $1,34 \cdot 10^{-3}$  mol/l) and H<sub>2</sub>S (from  $2,9 \cdot 10^{-6}$  mol/l to  $7,7 \cdot 10^{-5}$  mol/l).