

Krzysztof LABUS, Sylwia SKOCZYŃSKA
Instytut Geologii Stosowanej, Politechnika Śląska, Gliwice

WPLYW REAKTYWNEGO DOLOMITU NA ODCZYN WÓD ODCIEKOWYCH SKŁADOWISKA SMOLNICA

Streszczenie. Badania próbek wód pobranych z obszaru składowiska Smolnica wskazały na powiązanie ich chemizmu ze zjawiskiem tzw. kwaśnego drenażu (Acid Mine Drainage). Odstępstwem od wskaźników typowych dla tego zjawiska był zbliżony do obojętnego odczyn badanych wód. Za pomocą programu PHREEQC przeprowadzono modelowanie hydrochemiczne, które pozwoliło zidentyfikować dolomit jako substancję buforującą; przeprowadzono także symulacje wpływu ograniczenia ilości reaktywnego dolomitu na odczyn odcieków ze składowiska.

THE INFLUENCE OF REACTIVE DOLOMITE ON THE REACTION OF LEACHATES FROM THE „SMOLNICA” COAL MINING WASTE PILE (THE UPPER SILESIA – POLAND)

Summary. Analyses of water samples collected from the area of the “Smolnica” coal mining waste pile (Upper Silesia – Poland) proved that their chemistry is formed by the acid mine drainage process. Only the slightly elevated pH was outstanding from the remaining parameters whose values are typical for AMD. The hydrochemical modeling (PHREEQC) allowed to identify dolomite as the buffering phase; a simulation of the influence of decreasing amount of reactive dolomite on the pH of the leachates from the pile was also performed.

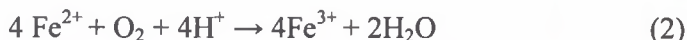
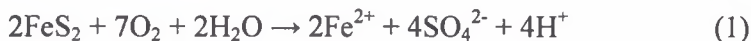
1. Wprowadzenie

Wody odciekowe składowisk odpadów pogórnich często charakteryzują się parametrami typowymi dla wód dotkniętych zjawiskiem tzw. drenażu kwaśnych wód, zwanego Acid Mine Drainage (AMD) lub Acid Rock Drainage (ARD). Ze względu na silne ugruntowanie nazwy angielskiej - AMD - także i w niniejszej pracy zdecydowano się na jej

zastosowanie. Problem dotyka przede wszystkim wód przepływających przez obszary objęte działalnością górniczą i powstaje na skutek kontaktu związków siarki (głównie siarczków) z tlenem atmosferycznym i wodą. Zjawisko stanowi jedno z największych zagrożeń środowiskowych w krajach Skandynawskich oraz na obszarach górniczych kopalń Stanów Zjednoczonych i Wielkiej Brytanii. Obserwowanych jest tam wiele skutków jego obecności, wpływających negatywnie na ekosystemy wodne, do których zaliczyć można przede wszystkim: zakwaszenie wód, podwyższoną zawartość siarczanów i żelaza, a także występowanie charakterystycznego jasnopomarańczowego osadu wodorotlenku żelaza [1]. Zagadnienie zakwaszenia i podwyższonych zawartości siarczanów i żelaza dotyczy nie tylko wód odprowadzanych z kopalń, ale i przepływających w pobliżu składowisk odpadów pogórniczych, w obrębie których istnieją warunki do utleniania siarczków zawarte w skale płonnej. Omawiany problem został już wcześniej dostrzeżony w środowisku wód podziemnych na obszarze składowiska Smolnica [6].

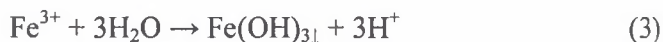
2. Istota zjawiska AMD

Formowanie się zjawiska kwaśnego drenażu (AMD) związane jest z szeregiem skomplikowanych geochemicznych i mikrobiologicznych reakcji zachodzących, gdy skała zawierająca związki siarki kontaktuje się z wodą i powietrzem. Głównym związkiem formującym zjawisko AMD jest piryt (FeS_2). Zjawisko AMD ma miejsce, gdy wchodzi on w reakcję z wodą i tlenem z powietrza, w wyniku czego tworzą się jony wodorowe zakwaszające środowisko. Działalność górnicza powoduje udroźnienie górotworu i pozwala na wprowadzenie tlenu w głębokie jego partie, powodując utlenianie minerałów siarczkowych. AMD może również wystąpić długo po zakończeniu działalności eksploatacyjnej kopalni, gdy zwałowiska skały płonnej, zawierające w swym składzie siarczki, ekspozowane są na działanie wody i powietrza. Reakcje prowadzące do powstania zjawiska AMD można zapisać następująco:



W reakcji (1) następuje utlenianie siarczków do siarczanów i uwolnienie jonu żelaza (II). Reakcja (2) przedstawia utlenianie jonu żelaza (II) do żelaza (III). Bakterie *Thiobacillus ferrooxidans* powodować mogą intensyfikację utleniania form dwu- do trójwartościowych. Duży wpływ na kinetykę powyższego procesu ma odczyn. W roztworze kwaśnym proces

utleniania Fe^{2+} nie przebiega. Prędkość utleniania Fe^{2+} do Fe^{3+} szybko wzrasta wraz ze wzrostem odczynu wody (np. przy odczynie $\text{pH}=8$ jest ona 21 razy większa niż przy $\text{pH}=7,2$). Jeżeli pH jest większe od 3,5, wówczas jon żelaza (III) reaguje z wodą tworząc trwały wodorotlenek żelaza (III), występujący w postaci jasnopomarańczowego osadu zwanego „yellow boy” – reakcja (3).



Jeżeli pH spadnie poniżej wartości 3,5 tworzą się niewielkie ilości nietrwałych osadów. Za optymalną wartość odczynu przyjmuje się pH 8,2 – 8,4, ponieważ przy tej wartości iloczyn rozpuszczalności $\text{Fe}(\text{OH})_3$ jest najmniejszy. Reakcja ta z uwagi na uwalnianie się jonów wodoru wpływa na kwasowość wody, obniżając odczyn.



Reakcja (4) związana jest z utlenianiem pozostałego pirytu przez jony żelaza (III), które powstają w reakcjach (1) i (2). Należy zauważyć, że w tej reakcji to właśnie jony Fe^{3+} są utleniaczem, a nie tlen. Reakcja zachodzi szybko aż do wyczerpania pirytu lub Fe^{3+} . Reakcję chemiczną związaną z formowaniem AMD można zatem w skrócie przedstawić następująco:



Ogólnie należy więc stwierdzić, że produktami reakcji AMD są kwas siarkowy prowadzący do zakwaszenia środowiska i wodorotlenek żelaza wytrącający się w postaci osadu [1,5].

Negatywny wpływ zjawiska na środowisko wodne objawia się poprzez efekty chemiczne, fizyczne i biologiczno-ekologiczne. Wśród efektów chemicznych można wymienić: wzrost kwasowości, wyczerpanie zdolności buforowej roztworu, wzrost zawartości jonów metali i SO_4^{2-} oraz ubytek tlenu. Do efektów fizycznych AMD zaliczono: sedymentację osadów (w tym charakterystycznego wodorotlenku żelaza (III) – „yellow boy”), adsorpcję metali na osadzie, wzrost mętności, zmniejszenie przejrzystości wody. Biologiczno-ekologicznymi efektami AMD są: bioakumulacja związków toksycznych w łańcuchu pokarmowym, eliminacja lub migracja wrażliwych gatunków organizmów oraz zahamowanie rozmnażania i rozwoju osobników [2].

3. Charakterystyka obszaru badań

Na składowisku Smolnica leżącym w odległości ok. 12 km na południowy zachód od Gliwic, od 1965 r. deponowano odpady wytwarzane przez kopalnię „Szczygłowice”. W

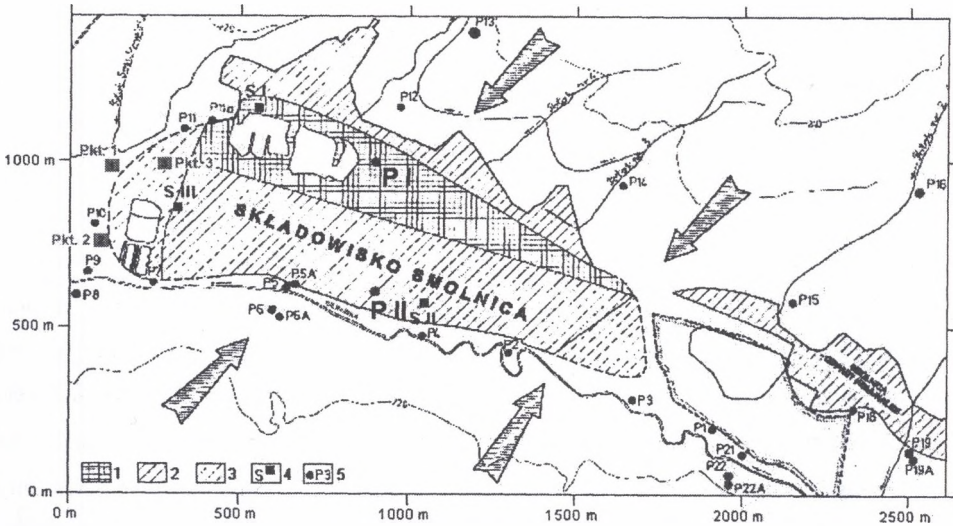
latach 1988-1992 składowano tu również odpady z KWK „Sośnica” i KWK „Gliwice”. Odpady składowano w trzech warstwach - każda o miąższości ok. 8-12 m. Powierzchnia docelowa składowiska wynosi 130 ha, a objętość zdeponowanych odpadów ok. 26 tys. m³. Odpady KWK „Szczygłowice” (stanowiące 70% materiału) pochodzą głównie z serii mułowcowej i górnośląskiej serii piaskowcowej. Odpady te zaliczane są do przepuszczalnych, słabo zbuforowanych, o miernym i podwyższonym zasoleniu chlorkowym [6]. Pod względem litologicznym dominują w ich składzie iłowce, których zawartość dochodzi do 80%. Mułowce (9%) i piaskowce (3%) występują tutaj podrzędnie, przerosty stanowią 6%. Przeciętny skład mineralogiczny jest następujący: kaolinit (10 – 33%), suma mik (13 – 27%), illit (0 – 24%), kwarc (10 – 14%), skalenie (do 6%). W składzie mineralogicznym stwierdzono obecność minerałów węglanowych, mogących (mimo ich niewielkiego udziału w odpadach) wywierać wpływ na buforowanie odczynu wód [3].

4. Rezultaty badań

Z obszaru składowiska Smolnica pobrano do analizy 3 próbki wód: ze studni zlokalizowanej w pobliżu zwałowiska (pkt 1), ze strumienia płynącego wzdłuż zachodniej skarpy składowiska (pkt 2) oraz z rozlewiska usytuowanego poniżej najwyższego poziomu zwałowania (pkt 3) (rys. 1). Wartości odczynu pH i potencjału redox (Eh) badanych wód określono w terenie. Stężenia jonów głównych i żelaza ogólnego analizowano metodami standardowymi w warunkach laboratoryjnych. Rezultaty analiz, najbardziej istotne z punktu widzenia zjawiska AMD, zamieszczono w tabl. 1.

Tablica 1
Wybrane parametry wód pochodzących z obszaru składowiska Smolnica

Nr punktu	Lokalizacja	pH	Fe _{tot} [mg/dm ³]	SO ₄ ²⁻ [mg/dm ³]	Eh [mV]/pe	Twardość ogólna [mval/dm ³]
1	studnia	6,83	0,83	107,79	161,1/2,72	5,6
2	strumień	6,88	0,93	1418,51	84/1,42	28,8
3	rozlewisko	5,95	1,53	979,13	146/2,47	19,6



Rys. 1. Lokalizacja punktów poboru próbek wody. Objasnienia: Pkt 1, 2, 3 – punkty poboru próbek wody; 1 – obszar reeksploatacji; 2 – istniejące składowisko nienaruszone; 3 – planowany obszar docelowy; 4 – lokalizacja badanych profili strefy aeracji; 5 – piezometry; – strzałki – kierunki przepływu wód podziemnych

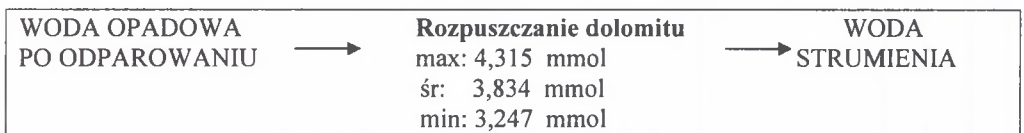
Fig. 1. Localization of sampling points. Explanations: Pkt 1, 2, 3 – sampling points; 1 – area reexploited waste; 2 – undisturbed waste; 3 – planned terminal area of dumping; 4 – localization of vadose zone testing profiles; 5 – wells; arrows – water flow directions (after from the "Szczygłowice" coal mine – archival materials)

Analiza wód zarówno z niewielkiego rozlewiska (pkt 3), jak i strumienia (pkt 2), znajdujących się w pobliżu składowiska Smolnica, wskazała na: wysoką zawartość siarczanów i podwyższoną zawartość żelaza ogólnego, obniżony poziom Eh, twardość ogólną. Podczas prac terenowych zaobserwowano ponadto zubożenie flory oraz obecność charakterystycznego jasnopomarańczowego osadu wodorotlenku żelaza (III). Są to wskaźniki typowe dla AMD. Można więc sądzić, że badane wody są z tym zjawiskiem związane (jest to najbardziej widoczne w przypadku wody strumienia – pkt 3). Odczyn badanych wód jest jednak relatywnie wysoki w porównaniu do najczęściej opisywanych wartości, typowych dla AMD.

5. Wyniki modelowania hydrogeochemicznego – podsumowanie

W celu określenia, jaki wpływ na odczyn miałyby ograniczenie ilości substancji buforujących, przeprowadzono modelowanie komputerowe za pomocą programu PHREEQC [4], służącego do symulowania geochemicznych reakcji, zachodzących w środowisku

wodnym. Badania modelowe zostały prowadzone uwzględniając dane próbki wody ze strumienia, charakteryzującej się cechami typowymi dla wód dotkniętych zjawiskiem AMD. W pierwszym etapie przeprowadzono modelowanie odwrotne (reverse modeling - RM). Pozwoliło ono na określenie reakcji chemicznych, jakie wystąpiły w trakcie przekształcania się roztworu na drodze jego przepływu. W niniejszej pracy za roztwór początkowy przyjęto wodę opadową (uwzględniając proces parowania do 70% pierwotnej objętości), natomiast za roztwór końcowy wodę strumienia. Głównym celem modelowania odwrotnego było ustalenie ilościowego udziału substancji buforujących (węglanów) jako faz reagujących z wodą opadową w trakcie jej migracji przez zwałowisko. W rezultacie obliczeń uzyskano jeden model, wskazujący na dominację dolomitu w analizowanym procesie. Pozostałe fazy uczestniczące w objętych modelem reakcjach były następujące: rozpuszczane - O₂, piryt, halit, illit, chalcedon; wytrącane - CO₂, Fe(OH)₃ i biotyt. Ilość moli reaktywnego dolomitu biorącego udział w przekształcaniu wody opadowej w wodę strumienia wraz z zakresami jego występowania podano na rys. 2.

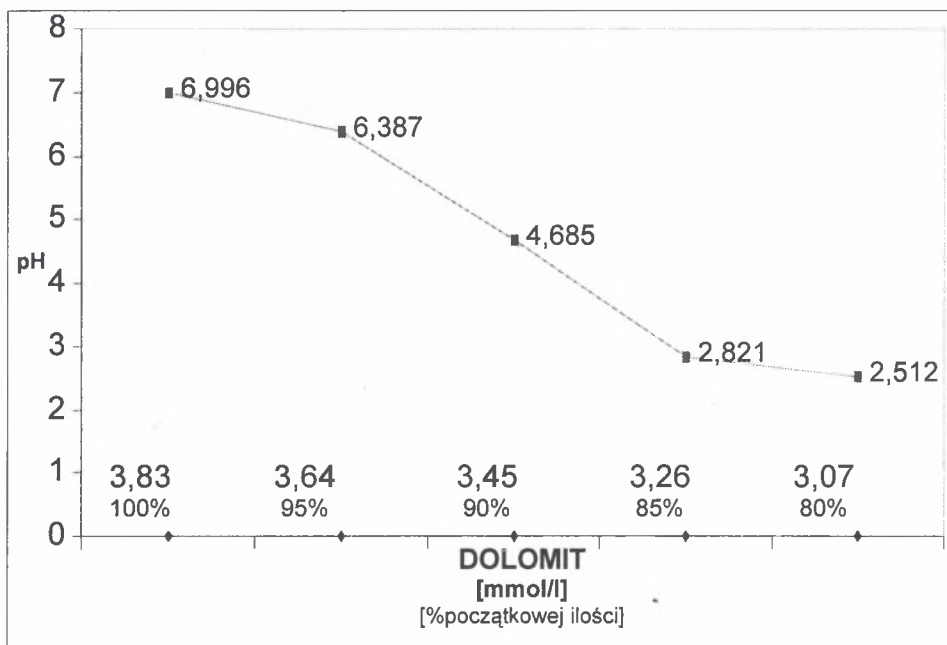


Rys. 2. Wyniki obliczeń modelowania odwrotnego
 Fig. 2. Reverse modeling results

W drugim etapie symulacji przeprowadzono modelowanie wprost (forward modeling - FM). Znając parametry fizykochemiczne roztworu początkowego i ilości reagujących faz mineralnych i gazowych (oszacowane w trakcie modelowania odwrotnego), zweryfikowano prawidłowość obliczeń. W celu sprawdzenia, jak kształtowałyby się pH przy zmniejszonej ilości reaktywnego dolomitu, przeprowadzono cztery symulacje metodą modelowania wprost (FM), w których zmniejszono ilość reaktywnego dolomitu o kolejno: 5%, 10%, 15% i 20% przy niezmiennych zawartościach pozostałych parametrów. Wyniki przedstawia rys. 3.

Stwierdzono, że obecność dolomitu ma decydujący wpływ na poziom odczynu. W miarę obniżania zawartości dolomitu radykalnie maleje również pH roztworu. Stosunkowo wysoki odczyn (w granicach obojętnego) wody strumienia jest więc skutkiem buforującej działalności zawartego w odpadach dolomitu, spełniającego funkcję neutralizatora. Zmniejszenie ilości reaktywnego dolomitu już o 5% powodowałoby obniżenie odczynu do poziomu około 6,4 pH, czyli poniżej wartości tła dla wód podziemnych (6,5 < pH < 8,0). Zjawisko AMD występuje na obszarze składowiska Smolnica w łagodnej formie i nie stanowi

większego zagrożenia dla środowiska, gdyż wody nim dotknięte charakteryzują się stosunkowo wysokim odczynem (pH = 6,88). Podwyższona wartość odczynu spowodowana jest neutralizującą działalnością dolomitu, którego obecność zaznacza się w składzie odpadów. Skutkiem teoretycznej próby ograniczenia o 10% ilości dolomitu biorącego udział w reakcji jest gwałtowny spadek pH do wartości 4,68, co potwierdza, że minerał ma znaczenie dla łagodzenia odczynu wód odciekowych składowiska.



Rys. 3. Wykres zależności odczynu odcieków od ilości reaktywnego dolomitu

Fig. 3. Relationship between the amount of reactive dolomite and the pH of leachates from the pile

LITERATURA

1. Banks D., Younger P.L., Arnesen R.T., Iversen E.R., Banks S.B.: Mine-water chemistry: the good, the bad and the ugly. *Environmental Geology* 32, 1997, p. 157 – 174.
2. Gray N.F.: Environmental impact and remediation of acid mine drainage: a management problem. *Environmental Geology* 30, 1997, p. 62 – 71.
3. KWK Szczycłowice – materiały archiwalne.
4. Parkhurst D., Appelo C.A.J.: User's Guide to PHREEQC (Version 2) - A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse

- Geochemical Calculations. U.S. Geological Survey, U.S. Department of the Interior. 1999.
5. Skousen J., Rose A., Geidel G., Foreman J., Evans R., Hellier W.: Handbook of Technologies for Avoidance and Remediation of Acid Mine Drainage, West Virginia University 1998.
 6. Twardowska I., Szczepańska J.: Składowisko odpadów skał karbońskich jako długotrwałe ognisko zanieczyszczeń wód podziemnych: Badania monitoringowe, Współczesne Problemy Hydrogeologii, t.VII cz.1, Kraków – Krynica 1995, s.475 – 483.

Recenzent: Doc. dr hab. inż. Arnošt Grmela