



Zmiany składu chemicznego wód kopalnianego zbiornika zapadliskowego

Barbara Jachimko, Małgorzata Kasprzak
Uniwersytet Zielonogórski

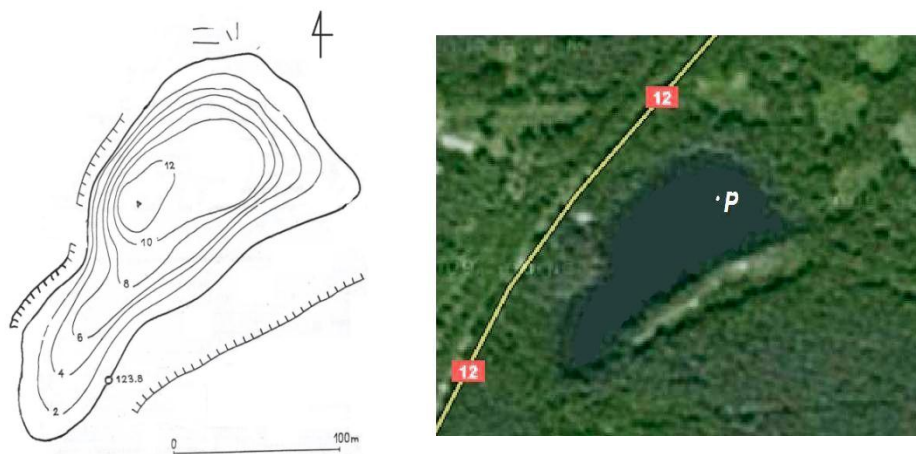
1. Wprowadzenie

Problem kwaśnych wód kopalnianych (ang. Acid Mine Drainage – AMD) jest uznawany za jedno z największych zagrożeń środowiska występujące we wszystkich krajach, w których wydobywano kopaliny [1]. Wyczerpywanie się zasobów eksploatowanych pokładów oraz rozpoczęcie wydobywania w innych miejscach powoduje znaczne zmiany w środowisku, w tym powstawanie nowych zbiorników wodnych. W województwie lubuskim znajduje się unikatowe skupisko zbiorników kopalnianych powstałych od połowy XIX wieku do lat 70. ubiegłego stulecia, nazwane „pojezierzem antropogenicznym”. Zbiorniki kopalniane na tym terenie nie były nigdy rekultywowane i stanowią doskonały przykład naturalnego ukształtowania się środowiska na terenach powydobywczych. Z uwagi na zróżnicowanie wartości pH i potencjału oksydacyjno-redukcyjnego powierzchniowej warstwy wód zbiorniki „pojezierza antropogenicznego” podzielono na dwie grupy: acidotroficzne (pH < 4) i „pozostałe” (pH > 5) [2]. Większość zbiorników pochodzenia zapadliskowego charakteryzuje się odczynem wód zbliżonym do obojętnego,

a wody zbiorników powyrobiskowych są kwaśne. O ile procesy zachodzące w zbiornikach acidotroficznym zostały dość szczegółowo opisane [3÷7], o tyle brak jest informacji na temat przemian zachodzących w zbiornikach pochodzenia zapadliskowego, których wody charakteryzują się odczynem wód zbliżonym do obojętnego. W publikacji podjęto próbę określenia kierunków zmian składu chemicznego zbiornika nr 31 w latach 1981÷2010 na podstawie badań wód wykonanych w latach 2009÷2010 oraz danych archiwalnych z 1981 i 1993 r. [8÷10].

2. Teren badań

Zbiornik nr 31 położony jest w okolicach miejscowości Trzebiel – Kamienica przy drodze krajowej nr 12 (rys. 1). Zbiornik powstał ok. 1900 roku, w początkowym okresie eksploatacji węgla brunatnego na tym terenie i należy do najstarszych zbiorników „pojezierza antropogenicznego”. Jest to jeden z mniejszych zbiorników pojezierza, o powierzchni nie przekraczającej 2 ha i charakterystycznym wydłużonym kształcie. Zbiornik jest otoczony lasem, a od strony północno – wschodniej przylega do drogi krajowej. Podstawowe parametry morfometryczne zbiornika przedstawione zostały w tabeli 1. W obrębie zbiornika nie występują połączenia z ciekami powierzchniowymi.

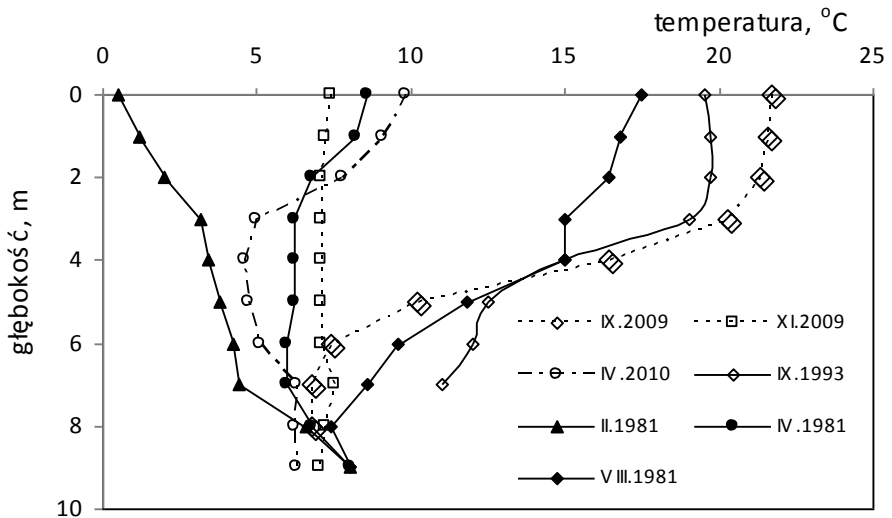


Rys. 1. Lokalizacja i plan batymetryczny zbiornika nr 31

Fig. 1. Location and bathymetric map of the reservoir no. 31

4.1. Temperatura wody, tlen rozpuszczony

Temperatura powierzchniowych warstw wody była zależna od okresu badawczego i wahała się od 0,5 do 21,7°C (rys. 2). Warstwa termokliny występowała na głębokościach od 3 do 7 m poniżej poziomu lustra wody (p.p.l.w.). Temperatura przydennych warstw wody ulegała zmianom w niewielkim zakresie od 6 do 8°C. Największe zróżnicowanie temperatury stwierdzono w okresach stratyfikacji letniej, w sierpniu i wrześniu. W okresie mieszania się wód zbiornika (badania listopadowe i kwietniowe) następowało częściowe wyrównywanie się temperatury. W kwietniu 2010 r. (początek mieszania się wód po stratyfikacji zimowej) jej zakres wahał się od 4,6 do 9,8°C, przy czym temperatura wody przy dnie była wyższa o 1,5°C od temperatury wyżej położonych warstw wody (głębokość 3÷6 m). W okresie zimowym (luty) temperatura wody wzrastała wraz z głębokością zbiornika od 0,5°C na powierzchni do 8,0°C przy dnie.



Rys. 2. Temperatura wody w profilu pionowym zbiornika

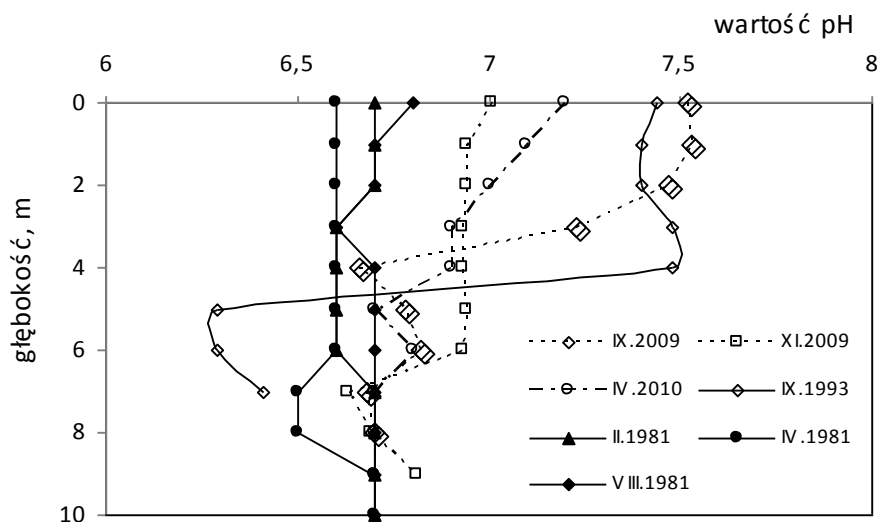
Fig. 2. Water temperature in vertical profile of the reservoir

Stężenie tlenu rozpuszczonego było zróżnicowane w poszczególnych okresach badań. W 1981 r. obecność tlenu stwierdzono powyżej głębokości 7 m p.p.l.w. w okresie cyrkulacji wiosennej i stagnacji zimo-

wej (kwiecień i luty) i 5 m p.p.l.w. w okresie stagnacji letniej (sierpień). W 1993 r. tlen rozpuszczony wykryto w całym profilu zbiornika (do 7 m głębokości). W latach 2009÷2010 obecność tlenu rozpuszczonego stwierdzono do głębokości 4 m, przy czym jego stężenie wahało się w zakresie od 3,02 do 4,67 mg/dm³. W listopadzie 2009, podczas mieszania jesiennego w całym zbiorniku wystąpił deficyt tlenu rozpuszczonego.

4.2. pH i zasadowość

W latach 80. wartość pH wód zbiornika była na zbliżonym poziomie i mieściła się w zakresie od 6,7 do 6,8 pH (rys. 3). W 1993 roku w warstwach wody do 4 m p.p.l.w stwierdzono wyższe wartości pH.



Rys. 3. Wartość pH wody w profilu pionowym zbiornika

Fig. 3. Water pH value in vertical profile of the reservoir

W latach 2009÷2010 pH warstwy wody do głębokości 4 m wahało się od 7,52 do 6,66 pH. pH głębiej położonych warstw wody było niższe i mieściło się w zakresie od 6,94 do 6,63 pH. Największe zmiany wartości pH wody stwierdzono między 4 a 5 m głębokości we wrześniu 1993 i 2009 r. (stagnacja letnia). Zasadowość wód zbiornika w całym rozpatrywanym okresie czasu wahała się od 2,0 do 3,2 mval/dm³ i wzrastała równomiernie wraz z głębokością.

4.3. Związki organiczne i biogenne

W 1981 r. zawartość związków organicznych w wodzie zbiornika mierzona ChZT_{Mn} wahała się od 7 do 10 $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$ i wzrastała równomiernie wraz z głębokością. Zbliżone wartości ChZT stwierdzono w 1993r, a stężenie OWO (wcześniej nie oznaczane) wahało się wtedy od ok. 10 do 11 $\text{mg C}/\text{dm}^3$. W latach 2009÷2010 stężenie OWO wahało się od 9,7 do 11,9 $\text{mg C}/\text{dm}^3$, przy czym we wrześniu i w listopadzie 2009 r. w przydennej warstwie wody stwierdzono wartości ponad 20 $\text{mg C}/\text{dm}^3$.

Stężenie azotu amonowego w roku 1981 wahało się od 2,1 do 3,0 mg/dm^3 i wzrastało równomiernie z głębokością zbiornika. W 1993 r. zawartość azotu amonowego była znacznie niższa i mieściła się w zakresie od 0,06 do 0,12 $\text{mg N-NH}_4/\text{dm}^3$, a azotu Kjeldahla od 1,4 do 1,86 $\text{mg N}/\text{dm}^3$. W latach 2009÷2010 stężenie azotu amonowego w warstwach wody położonych do 5 m głębokości było bardzo niskie i nie przekraczało 0,4 $\text{mg NNH}_4/\text{dm}^3$. Pomiedzy 5 a 7 m głębokości nastąpił wzrost stężenia do 8,9 $\text{mg N-NH}_4/\text{dm}^3$, a głębiej spadek do ok. 2,0 $\text{mg N-NH}_4/\text{dm}^3$. Najwyższe stężenie azotu amonowego w wodzie stwierdzono na głębokości 7 m (8,94 $\text{mg N-NH}_4/\text{dm}^3$) w listopadzie 2009 r.

Azotany (III) występowały w wodzie najczęściej w bardzo niskich stężeniach, na poziomie kilku setnych $\text{mg N-NO}_2/\text{dm}^3$.

Stężenie azotanów (V) w wodzie w 1981 r. i 1993 r. mieściło się w zakresie od 0,05 do 0,15 $\text{mg N-NO}_3/\text{dm}^3$. W latach 2009÷2010 stężenie azotanów (V) w całym profilu pionowym było wyższe i mieściło się w zakresie od 0,8 do 1,0 $\text{mg N-NO}_3/\text{dm}^3$. Jedynie we wrześniu 2009 r., na głębokościach poniżej 5 m p.p.l.w. nastąpił nagły wzrost stężenia azotanów (V) aż do wartości 7,72 $\text{mg N-NO}_3/\text{dm}^3$.

Wody badanego zbiornika w 1981 r. i we wrześniu 2009 r. były bardzo ubogie w związki fosforu ($<0,001 \text{ mg PO}_4/\text{dm}^3$). W 1993 r. stężenie fosforu mieściło się w zakresie od 0,036 do 0,071 $\text{mg PO}_4/\text{dm}^3$, a w listopadzie 2009 i kwietniu 2010 r. od 1,37 do 1,54 $\text{mg PO}_4/\text{dm}^3$.

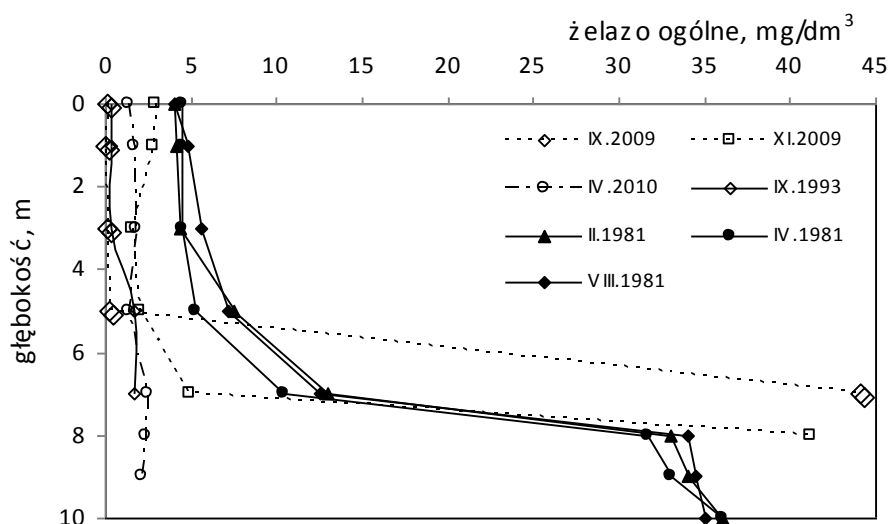
4.4. Wapń i magnez

Zawartość wapnia w 1981 r. wahała się od 28 mg/dm^3 w powierzchniowych warstwach wód do 37 mg/dm^3 w warstwach przydennej. Wyniki badań z lat późniejszych (1993 r., 2009÷2010 r.) wykazywały niższą zawartość wapnia, która mieściła się w zakresie od 20 mg/dm^3 w powierzchniowych warstwach wód do 35 mg/dm^3 w war-

stwach przydennych. Znacznemu obniżeniu uległa zawartość magnezu, która w 1981 r. pozostawała na poziomie kilkunastu mg/dm^3 , a następnie uległa obniżeniu do wartości poniżej $5,5 \text{ mg}/\text{dm}^3$. We wszystkich okresach badań stężenie wapnia i magnezu wzrastało w kierunku od powierzchni do dna zbiornika.

4.5. Żelazo ogólne i siarczany (VI)

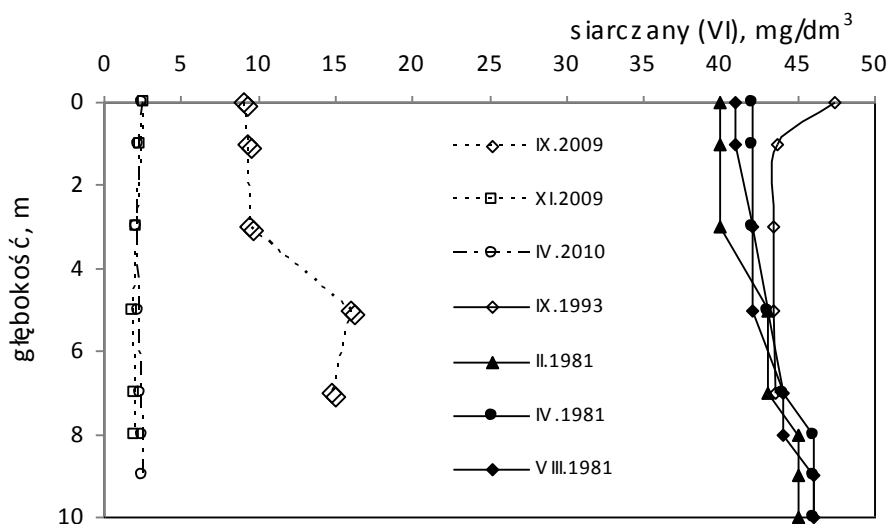
Stężenie żelaza ogólnego wzrastało wraz z głębokością we wszystkich okresach badawczych, przy czym w przydennej warstwie wód wahało się od 1,69 we wrześniu 1993 r. do ponad $44 \text{ mg}/\text{dm}^3$ we wrześniu 2009 r. (rys. 4). Zawartość żelaza w wodach zbiornika z upływem czasu obniżała się. Najwyższe stężenia stwierdzono w 1981 r. (od ponad 4 pod powierzchnią do $36 \text{ mg}/\text{dm}^3$ przy dnie), a najniższe we wrześniu 2009 (od $0,08 \text{ mg}/\text{dm}^3$ pod powierzchnią do $44 \text{ mg}/\text{dm}^3$ przy dnie). W latach 2009÷2010 stwierdzono znaczne zróżnicowanie stężeń żelaza w poszczególnych okresach badawczych. W warstwach wody do 5 m głębokości stężenie żelaza wahało się od 0,05 do $2,86 \text{ mg Fe}/\text{dm}^3$, a przy dnie wynosiło nawet $44,07 \text{ mg Fe}/\text{dm}^3$. W listopadzie 2009 i wrześniu 1993 zawartość żelaza w wodach zbiornika była najniższa, a zmiany stężenia żelaza wraz z głębokością były nieznaczne.



Rys. 4. Stężenie żelaza ogólnego w profilu pionowym zbiornika

Fig. 4. Total iron in vertical profile of the reservoir

Stężenia siarczanów (VI) w latach 1981÷1993 nie ulegały znacznym zmianom i mieściły się w zakresie od 41 do 46 mg/dm³ (rys. 5). W latach 2009÷2010 stężenia siarczanów (VI) były znacznie niższe: od 2,1 do 16 mg/dm³.



Rys. 5. Zmiany stężenia siarczanów (VI) w profilu pionowym zbiornika
Fig. 5. Sulphate (VI) in vertical profile of the reservoir

5. Bilans jonowy i typy hydrochemiczne wód

W bilansie anionów we wszystkich okresach badań dominowały wodorowęglany (od 60 do 96% ogólnej sumy anionów). Wyjątkiem jest bilans sporządzony na podstawie danych archiwalnych z 1993 r, w którym udział wodorowęglanów i siarczanów w ogólnej sumie anionów wynosił po około 40%. Udział siarczanów (VI) w pozostałych latach mieścił się w zakresie od ok. 7 do 26%, a chlorków od 10 do 16% ogólnej sumy anionów. Niewielki udział w bilansie anionów (poniżej 6%) miały azotany (V), bromki, fluorki i fosforany.

W bilansie kationów największy udział miały wapń i magnez. W roku 1981 wynosił on odpowiednio 44% i 34% ogólnej sumy kationów. W roku 1993 dominującym kationem był wapń (ponad 60% ogólnej sumy kationów), a udział magnezu zmalał do 24%. Wapń dominował w bilansie kationów również w latach 2009-2010 (od 50 do 70% ogólnej

sumy kationów), a magnez stanowił od 8 do 19% sumy kationów. W przydennych warstwach wody na głębokościach 7 i 8 m we wrześniu oraz listopadzie 2009 r., wapń stanowił ok. 34%, natomiast żelazo (II) odpowiednio 43% oraz 23% ogólnej sumy kationów. Niewielki udział w bilansie kationów (< 4%) miał potas i azot amonowy (z wyjątkiem głębszych warstw, w których okresowo udział jonów amonowych wzrastał nawet do 22,5%). Udział sodu w całym profilu pionowym zbiornika kształtował się w zakresie od 3,5 do 9% ogólnej sumy kationów. Metale ciężkie, mangan oraz glin stanowiły nie więcej niż 1% ogólnej sumy kationów.

Na podstawie składu jonowego warstwy powierzchniowej, wody zbiornika zaliczyć należy do następujących typów:

1981 r. – wodorowęglanowo-wapniowo-magnezowy,

1993 r. – wodorowęglanowo-siarczanowo-wapniowy,

2009 r. – wodorowęglanowo-wapniowy.

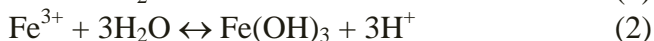
6. Kształtowanie się składu chemicznego wód badanego zbiornika

W latach 1981÷2010 w wodach badanego zbiornika następowały powolne zmiany składu chemicznego, szczególnie widoczne do głębokości 7 m. Przebieg zmian temperatury wody badanego zbiornika może świadczyć o występowaniu dolnej niemieszającej się warstwy wód, czyli o okresowej meromiksji. W zbiornikach kopalnianych meromiksja jest często spowodowana dopływem w dolnej części misy zbiornika wód o gęstości większej, niż gęstość powierzchniowych warstw wody [14, 15]. W przypadku badanego zbiornika potwierdzeniem tej tezy jest temperatura przydennej warstwy wody odpowiadająca typowym temperaturom wód podziemnych.

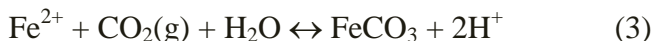
Najważniejsze zmiany składu chemicznego wód badanego zbiornika w analizowanym okresie to podwyższenie wartości pH górnych warstw wody o 0,4 oraz obniżenie stężenia żelaza ogólnego. Podwyższenie wartości pH spowodowane było najprawdopodobniej wzrostem eutrofizacji wód zbiornika (w latach 80. w zbiorniku myto beczkowozy przewożące gnojowicę). Okresowa, bardzo wysoka zawartość związków fosforu wynika najprawdopodobniej z uwalniania go z osadów dennych w warunkach beztlenowych z połączeń Fe-P (16). Procesy redukcyjne,

w tym również redukcja siarczanów (VI), zachodzące w dolnych warstwach wód zbiornika nie generowały jednak wystarczającej zasadowości dla podwyższenia pH przydennej warstwy wód. Możliwe jest również, że wartości pH przydennej warstwy wód nie uległy zmianie wskutek dopływu kwaśnych wód kopalnianych,

Obniżenie zawartości żelaza w wodach zbiornika wynika przede wszystkim ze zmiany wartości pH wody. W całym profilu pionowym zbiornika występuje przesycenie jonami żelaza w stosunku do getyту oraz amorficznego wodorotlenku żelaza. Możliwe jest, zatem wytrącanie żelaza w postaci tych minerałów, zgodnie z reakcjami (1 oraz 2).



Okresowo w przydennych warstwach wód występują warunki do wytrącania syderytu (FeCO_3) zgodnie z reakcją (3).



Rozwój biocenozy wpływa na zmiany stężenia dwutlenku węgla i wapnia w wodach. Wskutek zużywania dwutlenku węgla podczas fotosyntezy następuje zakłócenie równowagi węglanowo-wapniowej wody opisanej równaniem (5).



Ubytek dwutlenku węgla skutkuje przesunięciem równowagi reakcji i wytrąceniem węglanu wapnia z wody. W wodach zbiornika może wtedy następować wytrącanie kalcytu (CaCO_3) zgodnie z reakcją (6):



Niska zawartość związków azotu w wodach wyklucza wpływ procesów amonifikacji, nitryfikacji i denitryfikacji na równowagę kwasowo-zasadową w wodach badanego zbiornika.

7. Podsumowanie i wnioski

W publikacji omówiono najważniejsze zmiany składu składu fizyczno-chemicznego wód zbiornika kopalnianego nr 31 w latach 1981÷2010. Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

1. Najważniejszym parametrem ulegającym zmianie na przestrzeni lat, był wzrost wartości pH w wodzie powierzchniowej, który jest spowodowany wzrostem aktywności biologicznej. Należy spodziewać się w przyszłości dalszego podwyższania się pH powierzchniowej warstwy wód.
2. Stężenie żelaza w powierzchniowej warstwie wód jest ograniczone rozpuszczalnością uwodnionych tlenków oraz węglanu żelaza (III) i niezależnie pod wielkości dopływających ładunków pozostanie na zbliżonym poziomie lub ulegnie nieznacznemu obniżeniu w wyniku podwyższenia się wartości pH wody.
3. Na dolne warstwy zbiornika okresowo oddziałują zakwaszone wody kopalniane, co powoduje znaczne wahania stężenia siarczanów (VI) oraz wzbogacenie przydennych warstw wody w związki żelaza (II).
4. Rozkład temperatur wody badanego zbiornika stanowi potwierdzenie tezy o dopływie wód podziemnych do dolnych części zbiornika i meromiksji badanego zbiornika.

Skład wód zbiornika cały czas ewoluuje, jednak szybkość zmian jest powolna. Aby określić trwałość zachodzących procesów niezbędne jest prowadzenie regularnego monitoringu wód w możliwie szerokim zakresie analitycznym.

Literatura

1. **Razowska-Jaworek L., Pluta I.:** *Przegląd występowania kwaśnych wód kopalnianych w różnych rejonach górniczych świata*. Przegląd Górniczy nr 5 pp 31÷37, 2005
2. **Solski A., Jędrzak A., Matejczuk W.:** *Skład chemiczny wód zbiorników „pojezierza antropogenicznego” w rejonie Tuplice – Łęknica*. Zeszyty Naukowe Wyższej Szkoły Inżynierskiej w Zielonej Górze, nr 84, s. 65÷76, 1988.
3. **Evangelou V.P.:** *Pyrite oxidation and its control*. New York 1995.
4. **Blodau C.:** *A review of acidity generation and consumption in acidic coal mine lakes and their watersheds*. Science of the Total Environment 369: pp 307÷332. 2006
5. **Lenk S., Wisotzky F.:** *Chemische Beschaffenheit und modellierte Genese von Grundwassern in Braunkohlenabraumkippen des Tagebaues Inden* Grundwasser 12:301÷313. 2007.
6. **Nixdorf B., Deneke R.:** *Grundlagen und Maßnahmen zur biogenen Alkalinisierung von sauren Tagebauseen*. Weissensee Verlag. Berlin 2004.

7. **Nordstrom D.K.:** *The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural waters: Some stability relations in the system Al_2O_3 - SO_3 - H_2O at 298 K.* Geochim. Cosmochim. Acta 46:681:92. 1982.
8. **Matejczuk W.:** *Charakterystyka ekologiczna zbiorników wodnych w wyrobisku poeksploatacyjnym węgla brunatnego.* Pol. Wroc. Instytutu Inż. Ochr. Środ. (praca doktorska). Wrocław 1986.
9. **Jachimko B.:** *Krążenie fosforu w wodach zbiorników Pojezierza Mużakowskiego.* Pol. Wrocł., Instyt. Inż. Ochr. Środ., (praca doktorska). Wrocław 1998.
10. **Jędrzak A.:** *Skład chemiczny wód pojezierza antropogenicznego w Łuku Mużakowskim.* Wyd. WSInż. w Zielonej Górze, Seria Monografie 1992. Nr 5, Zielona Góra 1992.
11. **Macioszczyk A., Dobrzyński D.:** *Hydrogeochemia. Strefy aktywnej wymiany wód podziemnych.* PWN. 2002.
12. **Appelo C.A.J., Postma D.:** *Geochemistry, groundwater and pollution, 2ND edition.* Amsterdam the Netherlands 2006.
13. **Parkhurst D., Appelo C.A.J.:** *User's guide to PHREEQC (Version2)- a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations.* Denver 1999.
14. **Boehrer B, Schulze M.:** *On the relevance of meromixis in mine pit lakes.* IMWA/02000-/pp 200÷213, 2000.
15. **Schultze M., Boehrer B.:** *Development of two meromictic Pit Lakes – a case study from the Former Lignite Mine Merseburg-Ost, Germany.* Limnologica (40) 148÷155. 2008.
16. **Kubiak J., Tórz A.:** *Eutrofizacja. Podstawowe problemy ochrony wód jeziornych za Pomorzem Zachodnim,* Słupskie Prace Biologiczne 2, 17÷34. 2005.

Chemical Composition of Water in Post-mining Reservoir of Impact Origin

Abstract

The chemistry of post-mining reservoir the No. 31 was discussed. The reservoir under research is located on so called “anthropogenic lake district” in Łuk Mużakowski (Lubuski District, West Poland). The “anthropogenic lake district” comprises of about 100 post-mining reservoirs of different origin: opencast and sinks. On the basis of pH value and redox potential of waters the reservoirs were included into two groups: acidotrophic (pH ranging between 2,6

and 3,7 and redox potential of 605 to 755 mV) and “others” (pH ranging between 5,2 and 7,4 and redox potential of 380 to 600 mV).

The reservoir under research came into being circa 1900 year and is one of the oldest within the district. The reservoir is rather small, of about 2 ha area with the maximal deep of 12 m. The reservoir is surrounded by forest and, on the south, borders with road no 12. The pH value of its water is circum neutral, therefore the reservoir was classified to the group “others”.

The results of research conducted in the years 1981, 1987, 1993 and 2009÷2010 are discussed. Chemical composition of water in vertical profile in the deepest place of reservoir was analysed. The publication focus on the most important for the reservoir chemistry parameters such as temperature, pH-values, total organic carbon, nitrogen compounds, phosphate, iron compounds and sulphate.

The most important changes in chemical composition of upper water were pH value increase and iron concentration decrease. Concentration of sulphate fluctuated in the whole reservoir. The hydrochemical type of reservoir changed from bicarbonate-calcium-magnesium, via bicarbonate-magnesium and bicarbonate-sulphate-calcium to bicarbonate-calcium type.

On the ground of the research the following conclusions and thesis can be pointed out:

- biological activity will cause further increase of pH value of water of upper layer (pH value of bottom layer will stay on the same level due to AMD interaction),
- iron concentration in upper layer is limited by hydrous oxide (HFO) and ferric carbonate precipitation, so the concentration of Fe(III) will remain on the same level or decrease a little according increase of pH value,
- upper layers of reservoir are under influence of acid mine drainage, what cause fluctuations of sulphate and iron (II) concentration,
- the pattern of temperature in vertical profile is typical for meromictic reservoirs.

