

ZMIANY STĘŻENIA SIARCZANÓW I ŻELAZA W PROFILU PIONOWYM HAŁDY SKAŁ PŁONYCH W LUDWIKOWICACH KŁODZKICH (SUDETY ŚRODKOWE)

CHANGES IN THE CONCENTRATION OF SULPHATES AND IRON IN THE VERTICAL SECTION OF MINE WASTE PILE IN LUDWIKOWICE KŁODZKIE (THE MIDDLE SUDETES)

KRZYSZTOF CHUDY¹, HENRYK MARSZAŁEK¹

Abstrakt. Hałda górnicza w pobliżu nieczynnego szybu „Wacław” (KWK Nowa Ruda), w miejscowości Ludwikowice Kłodzkie, jest źródłem powstawania kwaśnego drenażu górniczego. U podnóża hałdy rejestrowano wypływy wód o odczynie kwaśnym (pH około 2) i wysokich zawartościach siarczanów oraz żelaza. Wstępne wyniki oznaczeń hydrochemicznych wód przesiąkowych wykazały obecność wysokich koncentracji Fe^{3+} od 0,04 do 9500 mg/dm³ oraz SO_4^{2-} w przedziale 2860–38 000 mg/dm³.

Słowa kluczowe: hałda, skład chemiczny wód, obszar górniczy Nowa Ruda, Sudety.

Abstract. A mine waste pile located close to the abandoned “Wacław” coal mine shaft in Ludwikowice Kłodzkie village in the Nowa Ruda mining region, generates acid mine drainage (AMD). At the foot of the tailings pile, acid water (pH close to 2) with a high concentration of sulphates and iron has been observed. Preliminary results of hydrogeochemical investigations revealed high concentrations of total Fe^{3+} (0.04–9,500 mg/L) and SO_4^{2-} (2,860–38,000 mg/L) in waters seeping through waste tailings.

Key words: mine waste pile, chemical composition of water, Nowa Ruda mining area, the Sudetes.

WSTĘP

W Dolnośląskim Zagłębiu Węglowym (DZW), wydziela się dwa odrębne rejonory górnicze: wałbrzyski i noworudzki. W rejonie Nowej Rudy informacje o pierwszych udokumentowanych robotach górniczych pochodzą z XIV wieku, jednak największy rozwój górnictwa rozpoczął się w XIX wieku. Pod koniec XX wieku z powodów ekonomicznych podjęto decyzję o zamknięciu wszystkich kopalń DZW. W czasie wieloletniej eksploatacji węgla kamiennego ogromne ilości skał płonych zawierających różne minerały były składowane na hałdach, zlokalizowanych w rejonie Nowej Rudy. Obiekty te są źródłem zanieczyszczeń dostarczających znaczne ilości jonów do wód powierzchniowych i podziemnych, zmie-

nających diametralnie ich skład chemiczny. Jeden z takich obiektów zlokalizowany jest w miejscowości Ludwikowice Kłodzkie. Wcześniejsze badania (Chudy, 2008) wykazały, że w obrębie tego obiektu zachodzą procesy nazywane ogólnie kwaśnym drenażem górnicznym (ang. *Acid Mine Drainage*, AMD). Wody wypływające u podnóża hałdy cechują się bardzo niskim odczynem pH (często około 2) oraz wysokimi stężeniami wielu jonów, szczególnie siarczanów, żelaza, glinu i niklu.

Celem przeprowadzonych w latach 2007–2008 badań było rozpoznanie składu chemicznego wód przesiąkowych i procesów hydrogeochemicznych zachodzących wewnątrz hałdy.

¹ Instytut Nauk Geologicznych, Uniwersytet Wrocławski, pl. M. Borna 9, 50-204 Wrocław; e-mail: krzysztof.chudy@ing.uni.wroc.pl; henryk.marszalek@ing.uni.wroc.pl

CHARAKTERYSTYKA OBSZARU BADAŃ

Obszar badań znajduje się w Sudetach Środkowych, na pograniczu Gór Sowich i niecki noworudzkiej, pomiędzy Kłodzkiem a Nową Rudą (fig. 1). Badana hałda górnicza położona jest w zlewni potoku Miłek, stanowiącego lewy dopływ Włodzicy. Powierzchnia zlewni Miłka wynosi około 5 km². W obszarze prowadzonych prac górniczych koryto potoku Miłek zostało przebudowane i na znacznym odcinku wybetonowane celem wyeliminowania infiltracji wód powierzchniowych do wyrobisk górniczych na wychodniach skał karbońskich. Przebudowa koryta związana była również z możliwościami składowania odpadów pokopalnianych w obrębie doliny potoku. Hałda powstała przed II wojną światową, prawdopodobnie początki jej tworzenia sięgają pierwszej połowy XIX wieku (Chudy, 2006). Szczegółowy opis analizowanej hałdy jest utrudniony ze względu

na brak informacji o rodzaju składowanych skał. Po decyzji o zamknięciu kopalń w rejonie Nowej Rudy prawie cała dokumentacja została bezpowrotnie stracona. Obecnie większość dostępnych informacji pochodzi ze źródeł niepisanych, głównie od górników kopalń noworudzkich lub mieszkańców oraz z własnych obserwacji terenowych. Składowany na hałdzie materiał pochodził głównie z pobliskiego szybu wydobywczego „Wacław”. Analiza makroskopowa składowanego materiału, w większości zlepieńców, piaskowców, mułowców i iłowców z wkładkami węgla kamiennych, zawierającego frakcje od ilastej do żwirowej, wskazuje na obecność w nim znacznych ilości minerałów żelaza, w tym siarczanów, tlenków i wodorotlenków. W podłożu składowiska występują utwory permskie. Hałda użytkowana była przed 1970 rokiem, w którym ostatnie partie skał

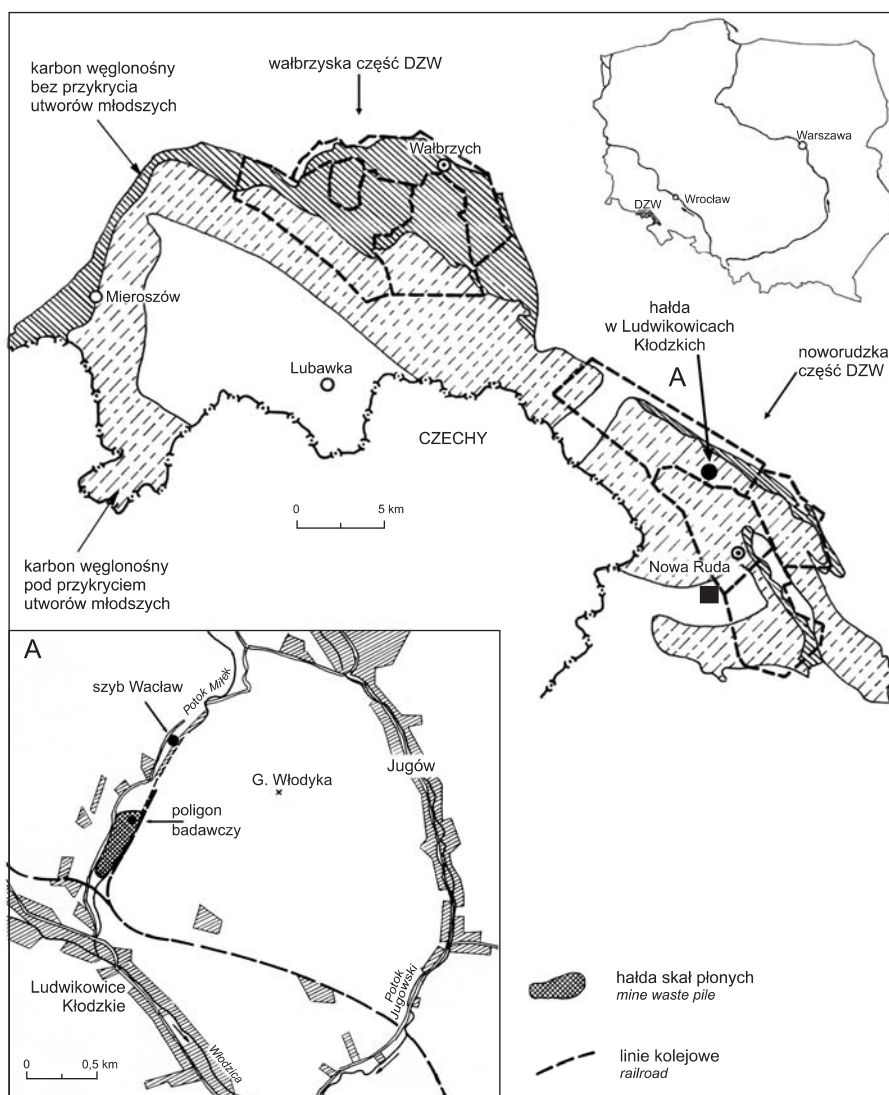


Fig. 1. Lokalizacja obiektu badań na tle Dolnośląskiego Zagłębia Węglowego

Location of the mine waste pile in the Lower Silesian Coal Basin

płonych były jeszcze składowane. Obecnie tworzy ona pozytywną formę morfologiczną, o wysokości około 40 metrów, porośniętą lasem i roślinnością trawiastą.

Geologicznie DZW zlokalizowane jest w niecce śródsudeckiej, w której złoża węgla kamiennego powstawały w trzech dolnonamurskich basenach sedymentacyjnych. W wyniku późniejszych zaburzeń tektonicznych powstało pięć dolnowestfalskich niecek, w tym niecki Jugowa–Nowej Rudy, Nowego Dzikowca i Słupca (Grocholski, Bossowski, 1987). W profilu geologicznym analizowanego obszaru podłoże karbonu tworzą skały krystaliczne masywu gabbro-diabazowego oraz paragnejsy bloku sowiogórskiego.

Utwory karbonu (od wizenu do stefanu) reprezentowane są przez zróżnicowane litologicznie osady zlepieńców, piaskowców i iłowców, z pokładami węgla kamiennego w serii produktywnej. W obrębie karbonu produktywnej wyróżnia się warstwy: wałbrzyskie i białokamięskie (namur), żaclerskie i glinickie (westfal), oraz warstwy ludwikowickie należące do stefanu. Osady karbonu przykryte są w rejonie Nowej Rudy przez serię utworów czerwonego spągowca, wykształconego w postaci zlepieńców, piaskowców i łupków, z wkładkami porfirów i ich tufów. Całość profilu zamykają osady czwartorzędowe, głównie gliny zwałowe, piaski rzeczno-lodowcowe i rzeczne.

METODYKA BADAŃ

W obrębie wytypowanego fragmentu hałdy odwiercono siedem otworów badawczych o zróżnicowanych głębokościach: 2,8, 6,5, 8,9, 13,0, 16,3, 21,0, 25,0 m (fig. 2), w których zainstalowano specjalne próbniki do poboru wód przesiąkowych (typu SKPE25 produkcji niemieckiej firmy UMS, fig. 3). Opróbowanie całego 40-metrowego profilu hałdy było niemożliwe ze względu na techniczne ograniczenia zastosowanych próbników. Przed instalacją w otworze część ssąca próbnika pokryta została materiałem skalnym pobranym z głębokości odpowiadającej miejscu zafiltrowania. Próbkę wody były pobierane z częstotliwością 1–2 mie-

sięcy do butelek typu HDPE, zgodnie z metodyką zaproponowaną przez Witczaka i Adamczyka (1995). Wyniki otrzymane podczas pierwszych dwóch opróbowań nie były brane pod uwagę ze względu na to, iż okres 2–3 miesiące był potrzebny do odtworzenia warunków hydrogeochemicznych w strefie przyotworowej, jakie istniały przed wykonaniem wierceń badawczych.

Analizy chemiczne wody wykonane zostały w Laboratorium Chemicznym Zakładu Geografii Fizycznej Uniwersytetu Wrocławskiego, z wykorzystaniem metody absorpcji atomowej (AAS) przy użyciu urządzenia „Avanta Σ” firmy GBC.

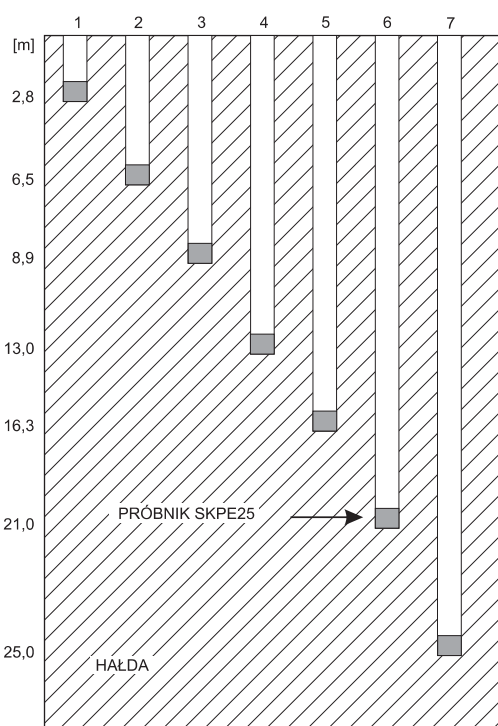


Fig. 2. Schemat rozmieszczenia próbników (1–7) w profilu pionowym hałdy

Scheme of drilling holes (1–7) in the mine waste pile

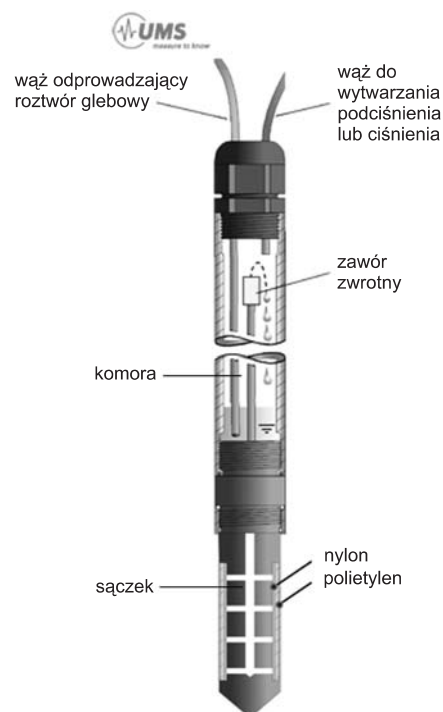


Fig. 3. Schemat próbnika SKPE25 (wg firmy UMS)

Scheme of SKPE25 sampler (according to UMS Company)

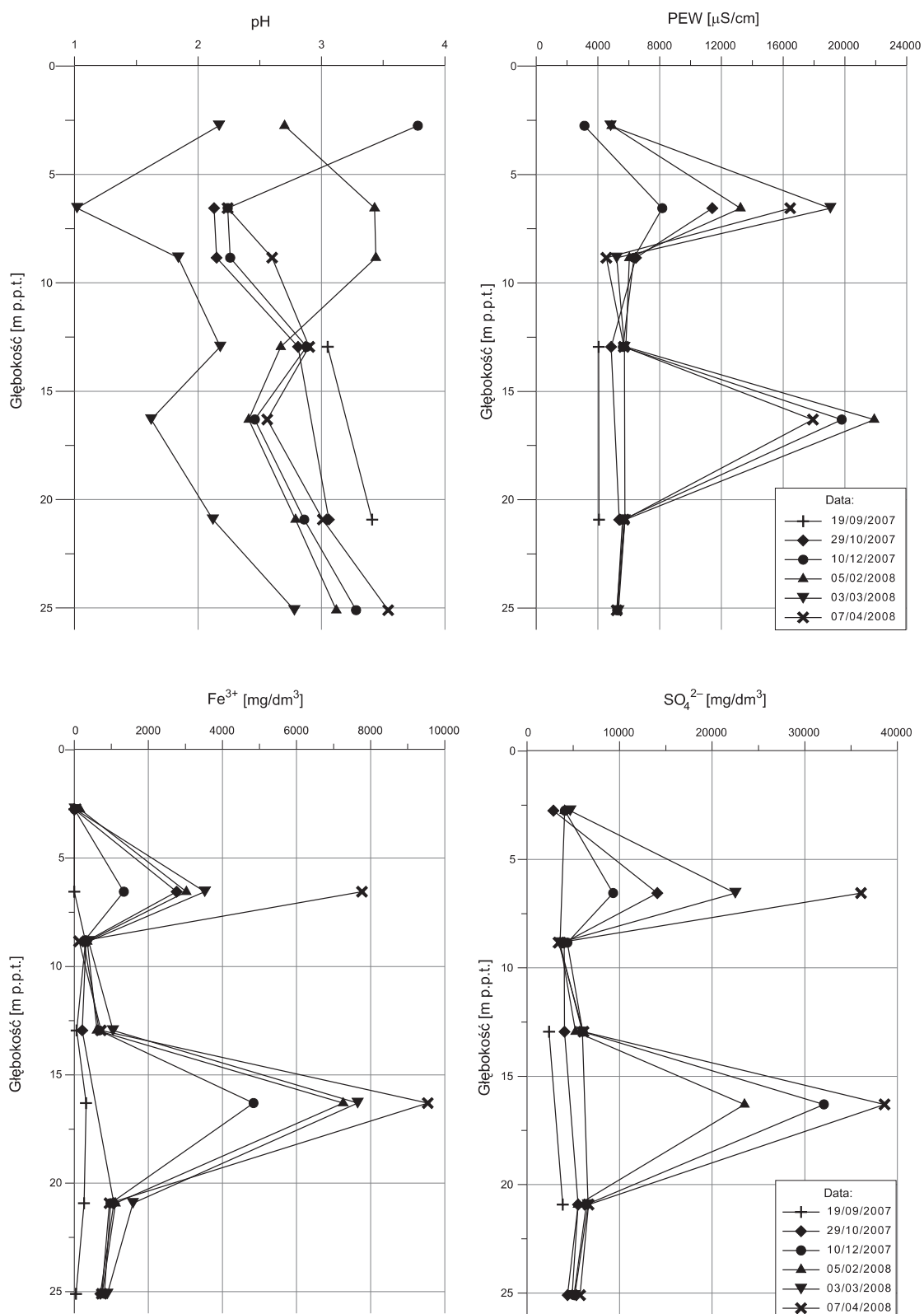


Fig. 4. Rozkład stężeń jonów Fe³⁺ i SO₄²⁻ w wodach przesiąkowych hałdy na tle ich odczynu pH i przewodnictwa elektrolitycznego

Distribution of Fe³⁺ and SO₄²⁻ concentrations in seepage waters of the mine waste pile, their pH and electrical conductivity

WYNIKI BADAŃ

Wstępne badania hydrogeochemiczne, przeprowadzone na hałdzie w rejonie opuszczonego szybu „Wacław” w sezonie jesienno-wiosennym 2007/2008, wykazały w wodach przesiąkowych hałdy zróżnicowane koncentracje żelaza Fe^{3+} , mieszczące się w szerokim przedziale od 0,04 do 9543 mg/dm^3 oraz siarczanów SO_4^{2-} – od 2860 do 38 000 mg/dm^3 (fig. 4).

Pionowy rozkład stężenia Fe^{3+} w wodach infiltrujących hałdę wskazuje na głębokości około 6 i 16 m p.p.t. jako na dwie strefy o najwyższych stężeniach jonów Fe^{3+} dochodzących do 9543 mg/dm^3 (fig. 4). Poza nimi widoczny jest spadek stężenia żelaza, idąc w dół profilu hałdy, osiągający wartości 130–1000 mg/dm^3 na głębokości 8–13 i 25 m.

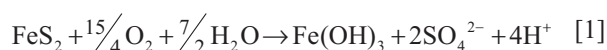
Pionowy rozkład jonów SO_4^{2-} w wodach przesiąkowych jest zbliżony do rozkładu jonów Fe^{3+} . W dwóch strefach głębokościowych na 6 i 16 metrach stężenia SO_4^{2-} osiągają wartości 36 000–38 000 mg/dm^3 . W innych częściach profilu głębokościowego hałdy koncentracje siarczanów spadają do wartości 2 000–6 000 mg/dm^3 .

W obu strefach głębokościowych wody przesiąkowe cechują się wysoką mineralizacją. Ich przewodnictwo elektrolityczne właściwe na głębokości 16 m osiąga 22 000 $\mu\text{S/cm}$ (fig. 4). Wody te charakteryzują się również bardzo niskim odczynem pH osiągającym na głębokości 6 metrów wartości około 1.

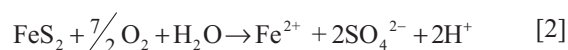
DYSKUSJA WYNIKÓW

Wykonane na hałdzie w rejonie Ludwikowic Kłodzkich badania wykazały bardzo wysokie stężenia jonów Fe^{3+} i SO_4^{2-} w wodach przesiąkowych na wszystkich badanych głębokościach, co jest wynikiem utleniania pirytu i innych minerałów zawierających siarczki metali. Wartości odczynu tych wód są bardzo niskie i wahają się od 1,10 do 3,78. Skały zdeponowane na omawianym składowisku tworzą środowisko hydrogeochemiczne, w którym utlenianie minerałów siarczkowych powoduje powstanie kwaśnego drenażu górniczego.

Utlenianie pirytu może zachodzić w dwojaki sposób – z udziałem tlenu O_2 lub Fe^{3+} jako utleniaczy. Proces ten jest opisany reakcją (Stumm, Morgan, 1981; Appelo, Postma, 2007):



Utlenianie siarczków do siarczanów przez O_2 zachodzi według reakcji:



Drugi sposób utleniania pirytu wywołany przez Fe^{3+} można zapisać następująco:



Trzecia reakcja [3] przebiega w sposób szybki. W jej wyniku powstaje dużo więcej jonów H^+ powodujących spadek pH niż w przypadku drugiej reakcji [2], która przebiega znacznie wolniej.

W celu określenia czynnika utleniającego siarczki można zastosować dwie metody. Pierwsza, bezpośrednia oparta jest na analizie składu izotopowego (np. Taylor, Wheeler, 1984; Clark, Fritz, 1997). Druga, pośrednia metoda opiera się na porównaniu stosunków molowych pomiędzy jonami Fe^{3+} i SO_4^{2-} w wodach. Dla reakcji [2] stosunek molowy Fe^{3+} : SO_4^{2-} wynosi 1:2, natomiast dla reakcji [3] jest on równy 15:2.

Pomierzone wartości dla wód przesiąkowych pobranych z hałdy w Ludwikowicach Kłodzkich (fig. 5) położone są poniżej prostej teoretycznej (bliżej osi SO_4^{2-}) ukazującej stosunek molowy jonów Fe^{3+} i SO_4^{2-} dla reakcji utleniania pirytu przez tlen. Taka sytuacja wskazuje, że reakcja [2], w któ-

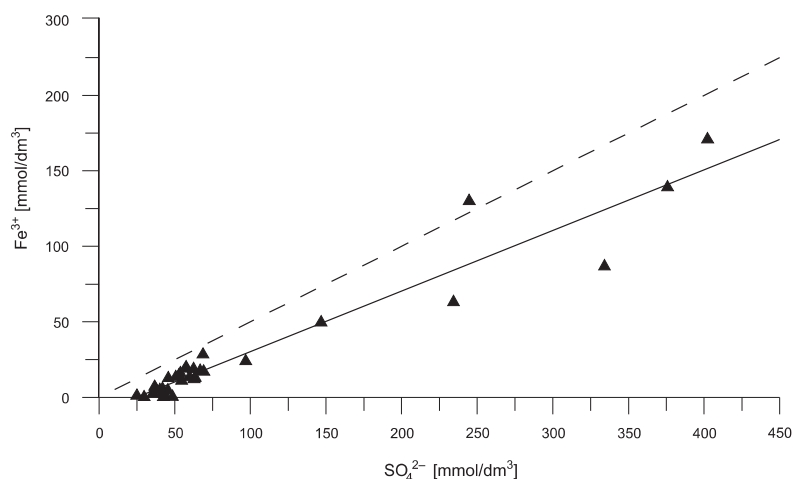


Fig. 5. Porównanie stosunków molowych pomiędzy Fe^{3+} i SO_4^{2-} w wodach przesiąkowych hałdy

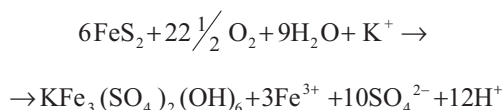
Linia przerywana – teoretyczny stosunek molowy pomiędzy jonami Fe^{3+} i SO_4^{2-} dla utleniania pirytu przez tlen; linia ciągła – linia trendu uzyskana dla wód przesiąkowych

Comparison of the molar ratio between Fe^{3+} and SO_4^{2-} in seepage water from the mine waste pile

Dashed line – theoretical molar ratio for pyrite oxidation by oxygen; solid line – trend line for seepage waters

rej O_2 jest utleniaczem, jest bardziej prawdopodobna i ona odpowiada za wysokie stężenia żelaza i siarczanów w wodach przesiąkowych.

Na niższe stosunki molowe jonów żelaza w porównaniu do teoretycznej linii utleniania pirytu (linia przerywana na fig. 5) może mieć wpływ wytrącanie jarosytu. Dla tego minerału stosunek molowy $Fe^{3+}:SO_4^{2-}$ wynosi 3:2. Teoretyczną reakcję dla opisanej powyżej sytuacji można zapisać przy pomocy następującego równania:



Obecność jarosytu $KFe_3(OH)_6(SO_4)_2$ jako minerału wtórnego, stwierdzonego wstępnymi badaniami mineralogicznymi skał płonych złożonych na hałdzie, potwierdza powyższą reakcję.

PODSUMOWANIE

Hałda skał płonych w rejonie nieczynnego szybu „Wacław” w Ludwikowicach Kłodzkich (DZW) jest miejscem, w którym rozwinęły się procesy nazywane kwaśnym drenażem górniczym. Procesy te odpowiedzialne są za obniżenie pH do wartości ok. 2 oraz za wysokie koncentracje siarczanów, żelaza, oraz innych jonów w wyciekach/wysiękach występujących u podnóża hałdy wpływających negatywnie na jakość wód powierzchniowych i podziemnych. Przeprowadzone w okresie jesienno-zimowym 2007/2008 badania hydrogeochemiczne wód przesiąkowych, pobranych z hałdy do głębokości 25 metrów, wykazały obecność wysokich koncentracji Fe^{3+} (od 0,04 do 9543 mg/dm³) oraz SO_4^{2-} (w przedziale

2860–38 000 mg/dm³). Najwyższe stężenia obu jonów stwierdzono w dwóch strefach głębokościowych (6 i 16 m p.p.t.) profilu pionowego hałdy. W obu tych strefach wody przesiąkowe cechują się wysoką mineralizacją i niskim odczynem pH. W dół profilu hałdy, poza tymi dwiema strefami, widoczny jest spadek stężenia zarówno jonów Fe^{3+} , jak i jonów SO_4^{2-} . Obecność wysokich stężeń obu jonów jest wynikiem utleniania pirytu i innych minerałów zawierających siarczki metali.

Powyższe badania finansowane były przez MNiSW w ramach projektu badawczego autorów Nr N520 060 31/230 realizowanych w latach 2006–2008.

LITERATURA

- APPELO C.A.J., POSTMA D., 2007 — Geochemistry, groundwater and pollution. A.A.Balkema Publishers, New York.
- CHUDY K., 2006 — Przekształcenia powierzchni terenu związane z dawną eksploatacją górnictwem w rejonie Nowej Rudy. *W: Zapis działalności człowieka w środowisku przyrodniczym. Metody badań i studia przypadków* (red. A. Latocha, A. Traczyk). Wyd. Gajt, Wrocław.
- CHUDY K., 2008 — Zmiany warunków hydrogeologicznych w rejonie niecki Nowej Rudy w związku z likwidacją kopalń węgla kamiennego. *Acta Univ. Wratisl. Hydrogeol.*, **3053**.
- CLARK I., FRITZ P., 1997 — Environmental Isotopes in Hydrogeology. Lewis Publisher New York.
- GROCHOLSKI A., BOSSOWSKI A., 1987 — Dolnośląskie Zagłębie Węglowe. *W: Budowa geologiczna Polski, t.VI, Złoża surowców mineralnych*. Wyd. Geol., Warszawa.
- STUMM W., MORGAN J., 1981 — Aquatic chemistry. John Wiley and Sons, New York.
- TAYLOR B., WHEELER M., 1984 — Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: Experimental oxidation of pyrite. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **48**: 2669–2678.
- WITCZAK A., ADAMCZYK A., 1995 — Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa.

SUMMARY

During hundreds of years of coal exploitation, huge amounts of waste rocks containing various minerals have been disposed on tailings dumps, located in the Nowa Ruda region. Waste rocks derived from mine shafts of the “Wacław” mine have been dumped in Ludwikowice Kłodzkie village. It is known from previous field work that this waste generates acid mine drainage (AMD). At the foot of the tailings pile, acid water (pH close to 2) with a high concentration of sulphates, iron, aluminum, nickel and other ions has been observed. The main objective of the investigations carried out during the 2007/2008

autumn-winter season was to recognize hydrochemical changes caused by the seeping of water through the tailing rocks. Six series of seepage water samples were collected using seven test drilling holes of different depths (from 3 to 25 m). Preliminary results of hydrogeochemical investigations revealed various concentrations of total Fe^{3+} ranging from 0.04 to 9,500 mg/L, and SO_4^{2-} ranging from 2,860 to 38,000 mg/L in waters from the tailings pile. The highest concentrations of Fe and sulphates in seepage waters are observed at two depths in vertical sections of the pile: 6 and 16 m.