# FORMOWANIE CHEMIZMU WÓD PODZIEMNYCH NA OBSZARZE OBJĘTYM DRENAŻEM OG NOWA RUDA (KWK "NOWA RUDA")

# THE FORMATION OF GROUNDWATER CHEMICAL COMPOSITION IN THE NOWA RUDA MINING AREA ("NOWA RUDA" COAL MINE)

## KRZYSZTOF CHUDY<sup>1</sup>, MARIUSZ MĄDRALA<sup>1</sup>

**Abstrakt.** W trakcie prowadzenia podziemnej eksploatacji surowców zachodzi konieczność odwodnienia złoża, które powoduje szereg przemian składu chemicznego wód podziemnych. Interpretację procesów formowania chemizmu wód w utworach karbonu Dolnośląskiego Zagłębia Węglowego oparto na analizie chemicznej wód dopływających do poziomów wydobywczych: +240, +140, +40, -110 i –260 obszaru górniczego Nowa Ruda (pole "Piast") w latach 1962–1974. W celu wyróżnienia grup wód kopalnianych, odpowiadających różnym środowiskom hydrochemicznym lub grupom procesów kształtujących ich chemizm, zastosowano diagram Pipera. Wykorzystano także obliczenia udziałów procentowych jonów głównych oraz wybrane wskaźniki hydrochemiczne. Wartości wskaźników nasycenia (SI) analizowanych wód w stosunku do wybranych faz mineralnych zostały obliczone za pomocą programu PHREEQC.

Słowa kluczowe: wody kopalniane, chemizm wód drenażowych, wskaźniki hydrochemiczne, Nowa Ruda.

**Abstract.** During underground extraction of raw materials, it is obligatory to drain the deposit, which causes a number of changes in the chemical composition of groundwater. Interpretation of processes forming the water chemistry in Carboniferous formations of the Lower Silesian Coal Basin was based on a chemical analysis of water flowing into the mining levels of +240, +140, +40, -110 and -260 in the Nowa Ruda mining area ("Piast" field) during the period of 1962–1974. In order to distinguish subpopulations of mine water, corresponding to different hydrochemical environments or groups of processes shaping their chemistry, the Piper diagram was applied. We also used the calculations of the percentage of major ions and selected hydrochemical indicators. Saturation Index (SI) values of the analyzed water of selected mineral phases were calculated by the PHREEQC program.

Key words: mine water, mine water chemistry, chemical indicator, Nowa Ruda region.

#### WSTĘP

Dolnośląskie Zagłębie Węglowe (DZW) jest położone w północnej części niecki śródsudeckiej (fig. 1). Obszar wychodni utworów karbonu produktywnego w południowo--wschodniej części niecki, w ramach którego prowadzona była eksploatacja górnicza, określany jest jako niecka Nowej Rudy. Poziom wodonośny w utworach karbońskich jest głównie związany ze zlepieńcami i piaskowcami z wkładkami łupków ilastych i węglistych. Na powierzchni skały te tworzą obniżenie morfologiczne Nowa Ruda–Słupiec, stwarzając sprzyjające warunki do retencji i przenikania wód powierzchniowych w głąb górotworu.

Na obszarze górniczym Nowa Ruda w polu "Piast" eksploatacja była prowadzona na poziomach: +240, +140, +40, -110 i -260. Dopływy do kopalni za okres 1968–1990 wy-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Instytut Nauk Geologicznych, Uniwersytet Wrocławski, pl. M. Borna 9, 50-204 Wrocław; e-mail: krzysztof.chudy@ing.uni.wroc.pl; mariusz.madrala@ing.uni.wroc.pl



Fig. 1. Położenie obszaru badań na tle występowania utworów karbońskich

Location of the study area on Carboniferous rocks background

nosiły średnio 2,73 m<sup>3</sup>/min, a ich zmienność, wyrażona jako stosunek maksymalnego do minimalnego dopływu, wyniosła około 4,5. W celu wyróżnienia grup wód kopalnianych odpowiadających różnym środowiskom hydrochemicznym lub grupom procesów kształtującym ich chemizm zastosowano diagram Pipera oraz wybrane wskaźniki hydrochemiczne.

### CHARAKTERYSTYKA OBSZARU BADAŃ

Obszar Górniczy Nowa Ruda Kopalni Węgla Kamiennego "Nowa Ruda" jest położony w Sudetach Środkowych (fig. 1), a silne urozmaicenie morfologiczne wykazuje ścisłe powiązanie z budową geologiczną.

Przez centralną część obszaru w obniżeniu Nowa Ruda –Słupiec przebiega dolina rzeki Włodzicy, która położona jest na wysokości od 450 m n.p.m. w części północnej do 400 m n.p.m. w części centralnej. Od wschodu obszar ograniczony jest pasmem wzgórz gabrowo-diabazowych o wysokości do 600 m n.p.m., a od północnego wschodu pasmem łagodniejszych wzgórz zbudowanych ze skał czerwonego spągowca, o wysokości do 460 m n.p.m. Wzgórza Włodzickie, zbudowane z utworów czerwonego spągowca, obrzeżają obszar badań od zachodu i południowego-zachodu (najwyższa kulminacja – Góra Św. Anny – 639,4 m n.p.m.).

Dolnośląskie Zagłębie Węglowe (DZW) leży w północnej części niecki śródsudeckiej (fig. 1). Obszar wychodni utworów karbonu produktywnego, w ramach którego prowadzona była eksploatacja górnicza w północno-wschodniej części niecki, określany jest jako niecka wałbrzyska, natomiast obszar wychodni karbonu południowo-wschodniej części niecki jako niecka Nowej Rudy (Paczyński, Sadurski, 2007). Złoża węgla związane są z utworami karbonu górnego, który podścielony jest karbonem dolnym reprezentowanym przez osady kulmu (fig. 2; Posyłek, 1987).

Według podziału regionalnego zwykłych wód podziemnych (Paczyński, red., 1995), wody podziemne obszaru Nowej Rudy należą do regionu sudeckiego i występują w utworach krystalicznych, utworach osadowych karbonu i permu oraz wulkanitach karbonu i permu (Malinowski, red., 1991). Spotyka się je również w utworach czwartorzędowych. Region ten charakteryzuje się występowaniem wód szczelinowych w utworach krystalicznych oraz wód szczelinowych i szczelinowo-porowych w utworach karbońskich i permskich.



Fig. 2. Przekrój geologiczny przez obszar górniczy Nowa Ruda pole "Piast"

Skład chemiczny przedstawiony przy pomocy wzoru Kurłowa

Geological cross-section through the "Piast" field, Nowa Ruda mining area

Chemical composition according to the Kurlov formula





Mine water inflow to the Nowa Ruda mining area ("Piast" field) in individual exploitation levels (Chudy, 2008) Wody w utworach czwartorzędowych, ze względu na bardzo słabe rozprzestrzenienie skał czwartorzędowych, nie mają żadnego praktycznego znaczenia. Warstwami wodonośnymi są piaski i żwiry występujące w dolinach rzecznych.

Utwory czerwonego spągowca o miąższości 200–300 m zajmują większą część opisywanego obszaru i składają się głównie z piaskowców i zlepieńców poprzedzielanych nieprzepuszczalnymi łupkami. Piaskowce i zlepieńce są skałami słabo przepuszczalnymi, dodatkowo ich przepuszczalność ogranicza wysokie ciśnienie panujące w górotworze, powodujące zaciskanie się szczelin. W wyniku tego utwory czerwonego spągowca są zawodnione w górnych partiach, natomiast głębiej nie są w stanie gromadzić większej ilości wody. Tezę tę potwierdzał niewielki dopływ wód do działającej kopalni Nowa Ruda, utrzymujący się stale na tym samym poziomie niezależnie od wzrostu powierzchni eksploatacji.

Poziom wodonośny w utworach karbońskich jest głównie związany ze zlepieńcami i piaskowcami z wkładkami łupków ilastych i węglistych. Na powierzchni skały te tworzą obniżenie morfologiczne Nowa Ruda–Słupiec, stwarzając sprzyjające warunki do retencji i przenikania wód powierzchniowych w głąb górotworu. Obserwacje prowadzone przez obsługę geologiczną kopalni wskazują, iż piaskowce i zlepieńce są słabo przepuszczalne ze względu na niską porowatość, a do tego są poprzedzielane nieprzepuszczalnymi łupkami. Jak wynika z informacji archiwalnych (Hrycak, Jareniowski, 1980) w trakcie prowadzenia prac górniczych w udostępnianych partiach złoża górotwór był na ogół suchy, a dopiero po pewnym czasie na krótko pojawiały się wysięki wód jako skutek odprężenia górotworu. Uskoki występujące w obszarze złoża były na ogół suche.

Na obszarze górniczym Nowa Ruda w polu Piast eksploatacja prowadzona była na poziomach: +240, +140, +40, -110 i -260. Woda z najniższych dwóch poziomów była przepompowywana na poziom +40, gdzie zlokalizowano główną pompownię pompującą wodę na powierzchnię rurami poprzez szyb Lech.

Dopływy do kopalni w okresie 1968–1990 wynosiły średnio 2,73 m<sup>3</sup>/min, a ich zmienność, wyrażona jako stosunek maksymalnego do minimalnego dopływu, wyniosła około 4,5. Najwyższy zanotowany dopływ o wysokości 4,42 m<sup>3</sup>/min miał miejsce w połowie 1986 roku, natomiast najniższy 0,996 m<sup>3</sup>/min pod koniec 1976 roku. Głównym poziomem odwadniającym, do którego notowano największe dopływy, był poziom +40 dostarczający średnio około 60% całości wypompowywanej wody (fig. 3), o dopływie mającym najbardziej ustabilizowany charakter (Chudy, 2008).

### FORMOWANIE SKŁADU CHEMICZNEGO WÓD PODZIEMNYCH W OBSZARZE GÓRNICZYM KOPALNI "NOWA RUDA"

Interpretację procesów formowania chemizmu wód w utworach karbonu oparto na analizie chemicznej wód dopływających do poziomów wydobywczych: +240, +140, +40, -110 i -260 obszaru górniczego Nowa Ruda (pole Piast) w okresie 1962-1974. Zakres analizowanych składników obejmował: pH, SiO<sub>2</sub>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Odrzucono analizy niepełne oraz te, w których błąd analizy przekraczał 5%. W celu wyróżnienia poszczególnych grup wód kopalnianych, odpowiadających różnym środowiskom hydrochemicznym lub grupom procesów kształtującym ich chemizm, zastosowano diagram Pipera. Wykorzystano także obliczenia udziałów procentowych jonów głównych oraz wybrane wskaźniki hydrochemiczne. Wartości wskaźników nasycenia (SI) analizowanych wód w stosunku do wybranych faz mineralnych obliczone zostały programem PHREEQC (Parkhurst, Appelo, 1999).

#### CHARAKTERYSTYKA SKŁADU CHEMICZNEGO WÓD KOPALNIANYCH

Na poziome +240 i +140 dominują wody 4-jonowe typu SO<sub>4</sub>–HCO<sub>3</sub>–Mg–Ca o średniej mineralizacji i słabo alkalicznym odczynie. Chemizm tych wód przedstawiono za pomocą formuły Kurłowa i diagramu Pipera (fig. 2, 4). Natomiast w wodach poziomu +40 następuje wyraźny wzrost stężeń jonów sodowych, przez co dominującym typem wód staje się SO<sub>4</sub>–HCO<sub>3</sub>–Na–Mg–Ca lub SO<sub>4</sub>–HCO<sub>3</sub>–Na–Ca. Wyraźnie wzrasta także mineralizacja do blisko 5 g/dm<sup>3</sup>, odczyn wód pozostaje słabo zasadowy lub słabo kwaśny. W wodach poziomu –110 ulegają zmianie stosunki anionów. Jon Cl<sup>−</sup> staje się jonem dominującym, w miejsce jonu SO<sub>4</sub><sup>2−</sup>. Obserwowany jest dalszy wzrost stężeń jonów sodowych, a mineralizacja osiąga najwyższe wartości dochodzące do 10 g/dm<sup>3</sup>. Zupełnie odmienny typ wód obserwujemy na poziomie –260, gdzie w składzie chemicznym substancji rozpuszczonych przeważa układ 3-jonowy: Na–SO<sub>4</sub>–Cl, a mineralizacja zbliża się do wartości około 5 g/dm<sup>3</sup>. Odczyn wód na poziomach –110 i –260 pozostaje słabo alkaliczny.

#### IDENTYFIKACJA ZMIENNOŚCI MINERALIZACJI WÓD DRENAŻOWYCH

Wody wszystkich poziomów charakteryzują znacznie wyższe od jedności wartości stosunku Państw. Inst. Geol.  $r\frac{Na^+}{Cl^-}$  (fig. 5, tab. 1), co jest najprawdopodobniej wynikiem wymiany jonowej Ca<sup>2+</sup> na Na<sup>+</sup> (Appelo, Postma, 2005) lub wysładzania za pośrednictwem uprzywilejowanych dróg infiltracji powstałych na skutek długotrwałej eksploatacji węgla i odwadniania poziomów wodonośnych karbonu. Znaczenie procesu wymiany jonowej dla kształtowania składu



Fig. 4. Skład jonowy wód drenażowych z poziomów eksploatacyjnych KWK "Piast" przedstawione na diagramie Pipera Piper diagram for mine waters of the "Piast" mine working floor

chemicznego wód drenażowych potwierdzają większe od 0,5 wartości wskaźnika r $\frac{Na^+}{Na^++Cl^-}$ (Hounslow, 1995).

Mineralizacja wód poziomu +240 i +140 waha się od 0,8 do 2,8 g/dm<sup>3</sup>. Obliczone wartości wskaźników  $Ca^{2+}$  Mg<sup>2+</sup> Mg<sup>2+</sup> +Ca<sup>2+</sup>

$$r \frac{Cu}{Ca^{2+} + SO_4^{2-}} < 0.5, r \frac{Mg}{Ca^{2+} + Mg^{2+}} > 0.5, r \frac{Mg}{SO_4^{2-}} > 1$$

oraz wartości wskaźników nasycenia dla kalcytu (0,6<SI<1,4), dolomitu (1,85<SI<11,32) i gipsu (-1,52<SI<1,81) wskazywałyby tylko na teoretyczną możliwość rozpuszczania gipsu, jako źródła siarczanów (0,462 <  $r \frac{Ca^{2+}}{SO_4^{2-}}$  <0,540) i dolomitu, jako źródła Mg<sup>2+</sup>. W przypadku jonów SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> zasadniczym procesem dostarczającym jony siarczanowe do wód podziemnych jest utlenianie siarczków żelaza (głównie pirytu FeS<sub>2</sub>), co tłumaczyłoby występowanie w części analizowanych wód podwyższonych stężeń jonów żelaza. Utlenianie siarczków prowadzi do powstania silnie zakwaszonych i zmineralizowanych wód, na obszarach eksploatacji złóż węgli oraz rud polimetalicznych, określanych terminem – kwaśny drenaż górniczy (z ang. *Acid Mine Drainage*; AMD). Utlenianie zachodzi w obecności utleniaczy, wśród których najpowszechniejszym w środowisku wód podziemnych jest tlen. Powszechna obecność tlenu w wodach drenażowych związana jest z wymuszoną cyrkulacją powietrza w wyrobiskach kopalnianych oraz udrożnieniem górotworu na skutek prac górniczych. Utlenianie siarczków żelaza powoduje wzrost stężeń żelaza i innych metali oraz siarczanów w wodzie, w przypadku utleniania niecałkowitego [1] lub jedynie siarczanów, gdy żelazo wytrąca się w formie wodorotlenku, w przypadku utleniania całkowitego [2] (Appelo, Postma, 2005):

$$\operatorname{FeS}_{2} + \frac{7}{2}O_{2} + H_{2}O \rightarrow \operatorname{Fe}^{2+} + 2SO_{4}^{2-} + 2H^{+}$$
 [1]

$$\operatorname{FeS}_{2} + \frac{15}{4}O_{2} + \frac{7}{2}H_{2}O \rightarrow \operatorname{Fe(OH)}_{3} + 2SO_{4}^{2-} + 4H^{+}$$
 [2]

W analizowanych wodach nie stwierdzono obniżenia odczynu wód, co wskazuje na reakcje rozpuszczania minerałów węglanowych jako procesu buforującego. Jeśli w środowisku geologicznym znajdują się minerały węglanowe, procesy utleniania siarczków żelaza powodują ich rozpuszczanie według reakcji [3]:

FeS<sub>2</sub> + 2CaCO<sub>3</sub> + 
$$\frac{3}{2}$$
H<sub>2</sub>O +  $\frac{15}{4}$ O<sub>2</sub> → [3]  
→Fe(OH)<sub>3</sub> + 2Ca<sup>2+</sup> + 2SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + 2CO<sub>2</sub>



Fig. 5. Stosunek gramorównoważników Na<sup>+</sup> i Cl<sup>-</sup> w wodach drenażowych z poziomów eksploatacyjnych KWK "Piast"

Na<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> [meq/dm<sup>3</sup>] correlation in mine waters of the "Piast" mine working floor W środowisku takim odczyn pH roztworu nie zmienia się, a w przypadku przesycenia roztworu wodnego siarczanami wapnia, magnezu lub innych kationów, może dochodzić do wytrąceń minerałów wtórnych, np. gipsu. Natomiast przewaga w roztworze jonów Mg<sup>2+</sup> nad Ca<sup>2+</sup> (fig. 6A) wywołana jest znacznie intensywniejszą wymianą jonową wapnia (Hounslow, 1995).

W wodach poziomów +40 i –110 obserwowano wyraźny wzrost mineralizacji z głębokością, przy jednoczesnym wzroście udziału jonu Na<sup>+</sup>. Równocześnie wody te cechuje silne zróżnicowanie wskaźnika chlorkowo-sodowego (0,85<r $\frac{Na^+}{Cl^-}$ <22,85), co oznacza, że są to wody infiltracyjne strefy aktywnej wymiany (0,88<r $\frac{Na^++K^+}{Cl^-}$ <23,65). Wody tych poziomów wykazują wartości r $\frac{Ca^{2+}}{Ca^{2+}}$ <0,5, a 0,34<r $\frac{Mg^{2+}+Ca^{2+}}{SO_4^{2-}}$ >2,65 (fig. 7). Natomiast w przypadku wskaźnika r $\frac{Mg^{2+}}{Ca^{2+}+SO_4^{2-}}$ około 50% analizowanych próbek

osiąga wartości poniżej 1. SI dolomitu wynosi -0,43<SI<10,59,

#### Tabela 1

#### Wybrane wskaźniki hydrogeochemiczne wód podziemnych dla poszczególnych poziomów wydobywczych

Groundwater hydrochemical indicators

Zmienna	Poziom –260		Poziom –110		Poziom +40		Poziom +140		Poziom +240	
	(n=2)		(n=9)		(n=19)		(n=8)		(n=16)	
	średnia	odchylenie standardowe	średnia	odchylenie standardowe	średnia	odchylenie standardowe	średnia	odchylenie standardowe	średnia	odchylenie standardowe
% Ca <sup>2+</sup>	4,39	4,49	7,76	5,18	22,17	7,518	34,41	6,000	31,28	9,92
% Mg <sup>2+</sup>	30,37	18,54	17,96	8,07	36,50	15,49	50,66	4,466	55,42	12,08
% Na <sup>+</sup>	64,13	13,37	72,92	11,19	39,20	15,16	13,12	3,893	11,52	3,104
% K <sup>+</sup>	1,09	0,670	1,349	0,74	2,113	0,629	1,79	0,506	1,761	1,177
% HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	37,08	33,46	27,20	16,18	36,97	14,77	26,28	9,933	26,72	5,592
% Cl <sup>-</sup>	25,03	19,45	32,31	16,98	10,82	9,874	7,304	12,28	5,072	3,664
% SO4 <sup>2-</sup>	37,88	14,01	40,48	9,18	52,20	12,90	66,41	13,23	68,20	3,594
r Na <sup>+</sup> /Na <sup>+</sup> +Cl <sup>-</sup>	0,749	0,135	0,703	0,116	0,805	0,116	0,752	0,253	0,715	0,092
r Na <sup>+</sup> /Cl <sup>-</sup>	3,666	2,513	2,818	1,39	6,157	4,831	5,589	3,817	2,824	1,080
r Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup> /Cl <sup>-</sup>	3,717	2,528	2,872	1,41	6,544	5,117	6,296	4,183	3,187	1,066
r Ca <sup>2+</sup> /Ca <sup>2+</sup> +SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,091	0,064	0,154	0,1	0,291	0,069	0,346	0,057	0,310	0,065
r SO4 <sup>2-</sup> *100/Cl <sup>-</sup>	185,69	88,32	168,09	106,18	935,5	633,6	3148	2545	1734	666,8
r Ca <sup>2+</sup> /Ca <sup>2+</sup> +Mg <sup>2+</sup>	0,166	0,196	0,291	0,137	0,404	0,186	0,403	0,060	0,364	0,126
r SO4 <sup>2-</sup> /Cl <sup>-</sup>	1,857	0,883	1,681	1,062	9,355	6,337	31,48	25,45	17,34	6,669
r HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /Cl <sup>-</sup>	2,867	3,565	1,411	1,554	7,207	5,813	10,02	5,556	7,275	3,817
r Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	0,063	0,057	0,116	0,091	0,673	0,386	3,020	1,631	2,875	1,140
r Mg <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	0,515	0,397	0,266	0,160	1,206	0,800	4,272	1,655	5,250	1,967
r Ca <sup>2+</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,103	0,077	0,198	0,159	0,423	0,140	0,540	0,148	0,462	0,134
r Mg+Ca/SO <sub>4</sub>	1,155	0,902	0,672	0,398	1,185	0,500	1,339	0,275	1,292	0,112
r Mg/Mg+Ca	4,435	3,446	6,129	2,814	8,650	3,991	11,76	4,504	9,336	2,285
r Ca <sup>2+</sup> /HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,292	0,382	0,614	1,124	0,776	0,556	1,524	0,663	1,303	0,729



Fig. 6. Zależność pomiędzy stężeniami wybranych jonów dla wód drenażowych KWK "Piast" na tle linii ewaporacji–rozcieńczania wody morskiej

 $\mathbf{A}-Ca^{2^+}\,i\,Na^+,\,\mathbf{B}-HCO_3^-\,i\,Cl^-\,;\,\mathbf{SW}-$ woda morska

Relationship between the concentrations of selected ions in mine waters of the "Piast" mine. Seawater evaporation curve is shown  $\mathbf{A} - Ca^{2+}$  and  $Na^+$ ,  $\mathbf{B} - HCO_3^-$  and  $CI^-$ ; SW – sea water

kalcytu –0,19<SI<2,48, a gipsu –1,5<SI<1,78. Powyższe wartości pozwalają stwierdzić, że chemizm rozpatrywanych wód kształtuje, przynajmniej częściowo, rozpuszczanie gipsów  $(0,198 < r \frac{Ca^{2+}}{SO_4^{2-}} < 0,423)$  oraz wymianę jonową pomiędzy wodami infiltracyjnymi a matrycą skalną. Indeks nasycenia SI dla Fe(OH)<sub>3</sub> wynosi od 0,37 do 6,23, co może sugerować także utlenianie pirytu w otoczeniu starych wyrobisk.

Typ hydrochemiczny wód poziomu –260 rozpoznany jest na podstawie dwóch analiz, co nie pozwala na sformułowanie daleko idących interpretacji. Najprawdopodobniej wody tego poziomu, obok poziomu –110, zasilane są w najmniejszym stopniu wodami infiltracyjnymi (0,346<r $\frac{\text{HCO}_3^-}{\text{CI}^-}$ <5,387, 0,346<r $\frac{\text{Na}+}{\text{CI}-}$ <5,387; fig. 6B), w których największy udział jonów sodu spowodowany jest wymianą jonową (pH≈7, 0,653<r $\frac{\text{Na}^+}{\text{Na}^++\text{CI}^-}$ <0,845, 0,046<r $\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Ca}^{2+}+\text{SO}_4^{2-}}$ <0,136).

W stosunku do kalcytu i dolomitu wody wykazują stan przesycenia, natomiast w stosunku do gipsu wartości 0,53<SI<1,57 co w połączeniu z wartościami wskaźnika  $1,998 < r \frac{Mg^{2+}}{Ca^{2+} + Mg^{2+}} < 6,87$  lwskazuje na brak możliwości rozpuszczenia gingu

rozpuszczania gipsu.

Poznanie szczegółów przebiegu procesów kształtowania chemizmu wód drenażowych umożliwia analiza zależności deficytu Na<sup>+</sup> i wzbogacania wód w Ca<sup>2+</sup> (Labus, 2007). Matematyczne podstawy transformacji Na, Ca i Cl podali Davisson i inni (1994) oraz Davisson i Criss (1996):

$$Ca_{excess} = [Ca^{2+}_{meas} - (Ca^{2+}/Cl^{-})_{sw} \times Cl^{-}_{meas}] \times 2/40,88$$
$$Na_{deficit} = [(Na^{+}/Cl)_{sw} \times Cl^{-}_{meas} - Na^{+}_{meas}] \times 1/22,99$$

gdzie pomierzone w próbkach (meas) stężenia jonów (mg/dm<sup>3</sup>) są porównywane do stężeń tychże jonów w wodzie morskiej (SW), a następnie przeliczane na stężenia równoważnikowe w meq/dm<sup>3</sup>. Podane równania pozwalają na wykreślenie krzywej regresji pomiędzy stężeniami Na<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup> i Cl<sup>-</sup>. Uzyskana korelacja pomiędzy ładunkami wspomnianych jonów sugeruje wymianę jonową, zachodzącą pomiędzy roztworem jonowym a powszechnie występującymi w matrycy skalnej plagioklazami. Uzyskane w ramach takiej analizy wyniki porównane z linią regresji BFL (*Basinal Fluid Line*) informują, czy skład solanek jest efektem wymiany



 $\label{eq:relationship} Relationship between the concentrations of selected ions in mine waters of the "Piast" mine \\ \mathbf{A} - Ca^{2+} and r Ca^{2+}/Ca^{2+} + SO_4^{2-}, \\ \mathbf{B} - SO_4^{2-} and r Ca^{2+}/Ca^{2+} + SO_4^{2-}, \\ \mathbf{C} - Ca^{2+} and r Ca^{2+}/Ca^{2+} + Mg^{2+}, \\ \mathbf{D} - Mg^{2+} and r Ca^{2+}/Ca^{2+} + Mg^{2+} \\ \mathbf{M} - Ca^{2+}/Ca^{2+} + Mg^{2+}, \\ \mathbf{M} - Mg^{2+} and r Ca^{2+}/Ca^{2+} + Mg^{2+}, \\ \mathbf{M} - Mg^{2+} and r Ca^{2+}/Ca^{2+} + Mg^{2+} \\ \mathbf{M} - Mg^{2+} and r Ca^{2+}/Ca^{2+} \\ \mathbf{M} - Mg^{2+} \\ \mathbf{$ 

kationowej Na<sup>+</sup> za Ca<sup>2+</sup> w stosunku 2:1 czy też w stosunku 1:1. Reakcje prowadzące do zwiększenia stężeń Ca<sup>2+</sup>, jak dolomityzacja kalcytu lub rozpuszczanie siarczanów, powodują pionowe przesunięcie wykresu, podczas gdy linia parowania wody morskiej może być przedstawiona jako równoległa do osi x, przy wartościach Ca<sub>excess</sub> nieznacznie poniżej zera. Proces mieszania wód wywołuje ukośne przesunięcie BFL pomiędzy dwoma punktami (fig. 8). W przypadku analizowanych wód drenażowych pola "Piast" kopalni "Nowa Ruda" jedynie wody poziomu +40 wykazują znaczącą korelację, układając się wzdłuż prostej opisanej równaniem y = 0,51x ( $R^2$ = 0,56), nawiązując do linii BFL (fig. 9). Wykreślona prosta wykazuje nachylenie 2:1, co sugeruje wymianę jonową 1 Na<sup>+</sup> za 1 Ca<sup>2+</sup> w procesie albityzacji plagioklazów (Boles, 1982). Na poziomie –110 obserwujemy najprawdopodobniej proces mieszania wód.



#### PODSUMOWANIE

W wodach drenażowych obserwujemy wzrost mineralizacji wraz z głębokością, a odczyn wód zmienia się od słabo kwaśnego do słabo alkalicznego. Na poziome +240 i +140 dominują wody 4-jonowe typu SO<sub>4</sub>–HCO<sub>3</sub>–Mg–Ca, natomiast w wodach poziomu +40 dominującym staje się typ SO<sub>4</sub>–HCO<sub>3</sub>–Na–Mg–Ca lub SO<sub>4</sub>–HCO<sub>3</sub>–Na–Ca. Odmienny typ wód obserwujemy na poziomie –260, gdzie w składzie chemicznym substancji rozpuszczonych przeważa układ 3-jonowy: Na–SO<sub>4</sub>–Cl.

Analiza wartości wskaźników hydrochemicznych pozwala zaliczyć wody wszystkich poziomów do strefy aktywnej wymiany, gdzie infiltracja odbywała się za pośrednictwem uprzywilejowanych dróg infiltracji powstałych na skutek długotrwałej eksploatacji węgla i odwadniania poziomów wodonośnych karbonu. Głównym źródłem jonów  $SO_4^{2-}$  w wodach drenażowych jest utlenianie pirytu, a podrzędnie rozpuszczanie gipsów. Niedobór jonów Ca wobec jonów Mg wywołany jest mniej intensywnym usuwaniem magnezu z wód w procesie wymiany jonowej. W wodach wszystkich poziomów przeważa stan nasycenia w stosunku do dolomitu i kalcytu, natomiast rozpuszczanie gipsu możliwe jest w wodach na poziomie +40 i –110.

Proces wymiany jonowej w wodach drenażowych na podstawie analizy zależności deficytu Na<sup>+</sup> i wzbogacania wód w Ca<sup>2+</sup> wskazuje na albityzację plagioklazów, przy wymianie Na za Ca w stosunku 1:1. Na poziomie –110 obserwujemy najprawdopodobniej proces mieszania wód.

#### LITERATURA

- APPELO, POSTMA, 2005 Groundwater, geochemistry and pollution. A.A. Balkema Publisher.
- BOLES J.R., 1982 Active albitization of plagioclase, gulf coast Tertiary. Amer. J. Sci., 282: 165–180.
- CHUDY K., 2008 Zmiany warunków hydrogeologicznych w rejonie Niecki Nowej Rudy w związku z likwidacją kopalń węgla kamiennego. Acta Univ. Wratisl., 3053.
- DAVISSON M.L., PRESSER T.S., CRISSS R.E., 1994 Geochemistry of tectonically expelled fluids from the northern Coast ranges Rumsey Hills, California, USA. *Geochim. et Cosmochim. Acta.*, 58, 7: 1687–1699.

DAVISSON M.L., CRISSS R.E., 1996 — Na–Ca–Cl relation in basinal fluids. *Geochim. et Cosmochim. Acta.*, 60, 15:2743–2752.

HOUNSLOW W., 1995 — Water quality data. Lewis Publ., New York.

- HRYCAK M., JARENIOWSKI Ł., 1980 Dokumentacja hydrogeologiczna KWK Nowa Ruda – pole Piast. Arch. Kombinatu Geologicznego Zachód, Wrocław.
- LABUS K., 2007 Identyfikacja procesów formujących chemiom wód podziemnych w warunkach drenażu górniczego w południowo-zachodniej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Zesz. Nauk. PŚl., 167.
- MALINOWSKI J. (red.), 1991 Hydrogeologia W: Budowa geologiczna Polski, tom VII. Wyd. Geol., Warszawa.
- PACZYŃSKI B. (red), 1995 Atlas hydrogeologiczny Polski 1:500 000. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- PACZYŃSKI B., SADURSKI., 2007 Hydrogeologia regionalna Polski. t. II Wody kopalniane. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- PARKHURST D.L., APPELO C.A.J., 1999 User's guide to PHREEQC (version 2) – a computer program for speciation. Batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculation. U..S. Dept. of the Interior. Water-Res. Investigation Report 99-4259.
- POSYŁEK E.,1987 Hydrogeological characteristic of the Lower Silesian Coal Basin. Hydrogeology of Coal Basins: International Symposium, AGH, Kraków.

#### SUMMARY

Coal extraction in the Nowa Ruda mining area has been conducted at the levels of +240, +140, +40, -110 and -260. Between 1968 and 1990, the avarage water inflow to the mine was 2.73 m<sup>3</sup>/min, with the minimum to maximum inflow ratio variability of 4.5. The Pipper diagram and the hydrochemical indicator was used to show the changes in water chemistry. The PHREEQC computer program was used to calculate the Saturation Index (SI) of mineral phase.

The groundwater mineralization increases with depth and the pH is changing from low acidic to low alkaline. The 4-ion type of SO<sub>4</sub>–HCO<sub>3</sub>–Mg–Ca water is dominant at the levels of +240 and +140, whereas the SO<sub>4</sub>–HCO<sub>3</sub>–Na–Mg–Ca and SO<sub>4</sub>–HCO<sub>3</sub>–Na–Ca waters types predominate at the level of +40. A different type of water is observed at the level of –260 where the 3-ion Na–SO<sub>4</sub>–Cl type predominates. Analyses of hydrochemical indicators/ratios show that the inflow water from all the levels is water from an active exchange zone, where infiltration plays a major role. That situation is caused by long-term coal exploitation and water pumping. The main source of  $SO_4^{2-}$  ions in the mine water is primary pyrite oxidation and secondary gypsum solution. Deficiency of  $Ca^{2+}$  ion in comparison to  $Mg^{2+}$  ion is due to lower elimination of Mg from the water in the ion exchange process. In water from all level saturation state is predominant to dolomite and calcite, whereas solution of gypsum is possible in the water at the levels of +40 and -110. Ions exchange in groundwater, on the basis relations  $Na^+$  deficit and  $Ca^{2+}_{excess}$ , shows that albitization of plagioclase by  $Na^+$  too  $Ca^{2+}$  in 1:1 ratio as a main process.