

POWSTAWANIE I NEUTRALIZACJA KWAŚNYCH WÓD W KOPALNI NIWKA-MODRZEJÓW NA GÓRNYM ŚLĄSKU

GENERATION AND NEUTRALIZATION OF ACID WATERS IN THE NIWKA-MODRZEJÓW COAL MINE (UPPER SILESIA)

IRENA PLUTA¹

Abstrakt. Scharakteryzowano procesy utleniania minerałów siarczkowych oraz procesy ich neutralizacji w wodach kopalni Niwka-Modrzejów. Przedstawiono formy żelaza oraz pochodzenie siarczanów.

Słowa kluczowe: kwaśne wody kopalniane, żelazo, siarczany, neutralizacja.

Abstract. Dissolution of oxidation products of sulphide minerals and their neutralization in the Niwka-Modrzejów Coal Mine were investigated. Both the iron forms and the origin of sulphur in mine water are discussed.

Key words: acid mine water, iron, sulphates, neutralization.

WSTĘP

Procesy utleniania minerałów siarczkowych, powodujące powstawanie kwaśnych wód, są główną przyczyną zanieczyszczenia środowiska wodnego w wielu miejscach na świecie. Z tego powodu reakcje utleniania pirytu (markasytu) były i są przedmiotem intensywnych badań. Na ich podstawie stwierdzono różne mechanizmy przebiegu tych procesów (np. Barnes, Clarke, 1964; Singer, Stumm, 1970; Lowson, 1982; Nordstrom, 1982).

Kwaśne wody w kopalniach węgla kamiennego na Górnym Śląsku zaobserwowano w połowie dziewiętnastego wieku (Kossuth, 1965; Pluta, Adamczyk, 2008). Jednak dopiero w ostatnim okresie w związku z zamykaniem kopalń i zatapianiem wyrobisk górniczych rozpoczęto ich obserwacje. Badania prowadzone przez różnych badaczy doprowadziły do odmiennych wniosków (Pluta i in., 1994, 2002; Posyłek

1998; Pluta, 2000, 2004; Rogoż, 2000; Frolik, 2002; Pluta, Jackowicz-Korczyński, 2003). Różnice te wynikały z trudności w rozpoznaniu mechanizmów powstawania kwaśnych wód i procesów powodujących w nich zmiany skutkujące neutralizacją kwaśnego odczynu.

W artykule przedstawiono procesy utleniania minerałów siarczkowych w środowisku hydrogeochemicznym Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (GZW) na przykładzie kwaśnych wód powstałych w utworach karbonu kopalni Niwka-Modrzejów. Analizowano zmiany w ich składzie chemicznym od momentu dopływu do wyrobisk górniczych aż do odprowadzenia do Przemysłu. Analizy wykonano w celu rozpoznania procesów utleniania minerałów siarczkowych oraz form występowania związków żelaza oraz siarczanów, wpływających na jakość wód powierzchniowych.

¹ Główny Instytut Górnictwa, Plac Gwarków 1, 40-166 Katowice

METODYKA BADAŃ

Substancje rozpuszczone występują w wodach w różnych formach fizycznych i chemicznych. Są to zarówno wolne jony, jak i jony o różnym stopniu uwodnienia, a także pary jonowe, związki kompleksowe oraz związki nieorganiczne (mineralne) i organiczne, często w postaci koloidów. W wyniku typowej analizy składu chemicznego wody zwykle uzyskuje się wartości całkowitego stężenia oznaczanego składnika, bez określenia formy jego występowania. Jest to powodem zastosowania metod matematycznych (modelowych; np. Dobrzyński, Pachla, 1997; Macioszczyk, Witczak, 1999).

W pracy wykorzystano program WATEQ4F do określenia form migracyjnych żelaza w wodach kopalnianych z opisem faz mineralnych, które w tych wodach rozpuszczają się lub/i wytrącają. Program ten, napisany w języku FORTRAN 77, służy do geochemicznego modelowania form występowania głównych, podrzędnych, a także śladowych składników chemicznych oraz do obliczania stanu nasycenia wód fazami mineralnymi. Współczynniki aktywności poszczególnych jonów są obliczane za pomocą równania Daviesa. Program WATEQ został opracowany przez Truesdella i Jo-

nesa (1973), a obecna jego postać, która posłużyła do zweryfikowania danych termodynamicznych oraz podania specjacji selenu i uranu, funkcjonująca pod nazwą WATEQ4F, została opracowana przez Balla i Nordstroma (1991).

Analizy składu chemicznego wód wykonano w Głównym Instytucie Górnictwa zgodnie z procedurami opracowanymi dla wód słonych i solanek (Bebek i in., 2003).

Siarczany do analiz ilościowych i izotopowych strącano chlorkiem baru (BaCl_2), z którego ekstrahowano ilościowo siarkę w postaci SO_2 , a tlen w postaci CO_2 . Stosunki izotopowe siarki $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ i tlenu $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ oznaczano metodą spektrometrii masowej. Obecnie stosowana technika spektrometryczna pozwala na oznaczanie składów izotopowych z dokładnością do 0,1‰ (Mizutani, 1971; Hałas, Wałłowicz, 1981). Oznaczenia składu izotopowego siarki i tlenu siarczanów przeprowadzono w Pracowni Spektrometrii Mas Uniwersytetu M. Curie-Skłodowskiej w Lublinie.

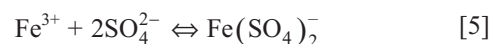
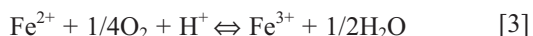
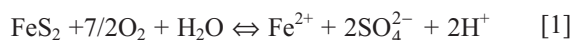
Badania składu fazowego osadu wytrąconego z wody kopalnianej wykonano za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego firmy PHILIPS PW 3710 na Uniwersytecie Śląskim w Katowicach.

FORMY WYSTĘPOWANIA ŻELAZA W KWAŚNYCH WODACH KOPALNI NIWKA-MODRZEJÓW

W próbkach wód kopalni Niwka-Modrzejów pobranych na poziomach 100 i 120 m stwierdzono silnie kwaśny odczyn. Obliczenia wykazały, że w wodach tych żelazo występuje w podstawowych formach jonowych Fe^{2+} i Fe^{3+} oraz w postaci par z jonami SO_4^{2-} i OH^- . W wodzie o $\text{pH} = 2,5$ obecne są przede wszystkim: FeSO_4^+ , Fe^{2+} oraz $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$, $\text{FeSO}_{4\text{aq}}$, Fe^{3+} , a także $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$. W wodach o mniejszej kwasowości $\text{pH} = 3,4$ oraz $4,5$ pary jonowe FeSO_4^+ i $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ występują już w bardzo małych ilościach, a znaczne jest stężenie jonu Fe^{2+} oraz $\text{FeSO}_{4\text{aq}}$. Zmiany form (specjacji) żelaza w wodach, w których rozpuszczały się produkty procesów utleniania minerałów siarczkowych żelaza (piryt, markasyt) zawartych w utworach karbonu kopalni Niwka-Modrzejów, przedstawiono na figurze 1.

W kwaśnych wodach powstałych w utworach karbonu kopalni Niwka-Modrzejów w największych ilościach występuje jon Fe^{2+} i para jonowa FeSO_4^+ .

Opisane wyżej zmiany form związków żelaza wykazały, że w wodach tych przebiegały procesy utleniania disiarczku żelaza, zgodnie z reakcjami:



Obliczenia stanów równowagi dla minerałów zawartych w utworach karbonu kopalni Niwka-Modrzejów (Kuhl, 1955) będących w kontakcie z wodami (SI) wskazały na możliwość przebiegu procesów wytrącania jarosytu (Na, K) (SI = 0,9; 1,9) i rozpuszczania anhydrytu (SI = -1,4). Tak więc w wodach tych nie będzie się rozpuszczał jarosyt (Na, K), a z wód nie będzie się wytrącał anhydryt.

Przepływ kwaśnych wód zawierających produkty utlenienia disiarczku żelaza z miejsc ich powstania na głębokości 100–120 m do wyrobisk górniczych położonych na niższym poziomie wydobywczym 200 m spowodował zmiany w ich składzie chemicznym. Stwierdzono neutralizację jonu wodorowego. Odczyn z kwaśnego ($\text{pH} = 2,5\text{--}4,5$) zmienił się w praktycznie obojętny ($\text{pH} = 6,4\text{--}7,1$). Obliczenia wykazały, że w wodach tych żelazo występuje głównie w postaci par jonowych z jonem OH^- : $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ i $\text{Fe}(\text{OH})_3$, a także w formie Fe^{2+} oraz par jonowych z jonem siarczanowym i wodorowęglanowym: $\text{FeSO}_{4\text{aq}}$ i FeHCO_3^+ (fig. 1b).

Zmiany form żelaza w czasie przesiąkania kwaśnych wód przez utwory karbonu oraz ich przepływu w wyrobiskach górniczych kopalni wykazały, że przebiegały w nich

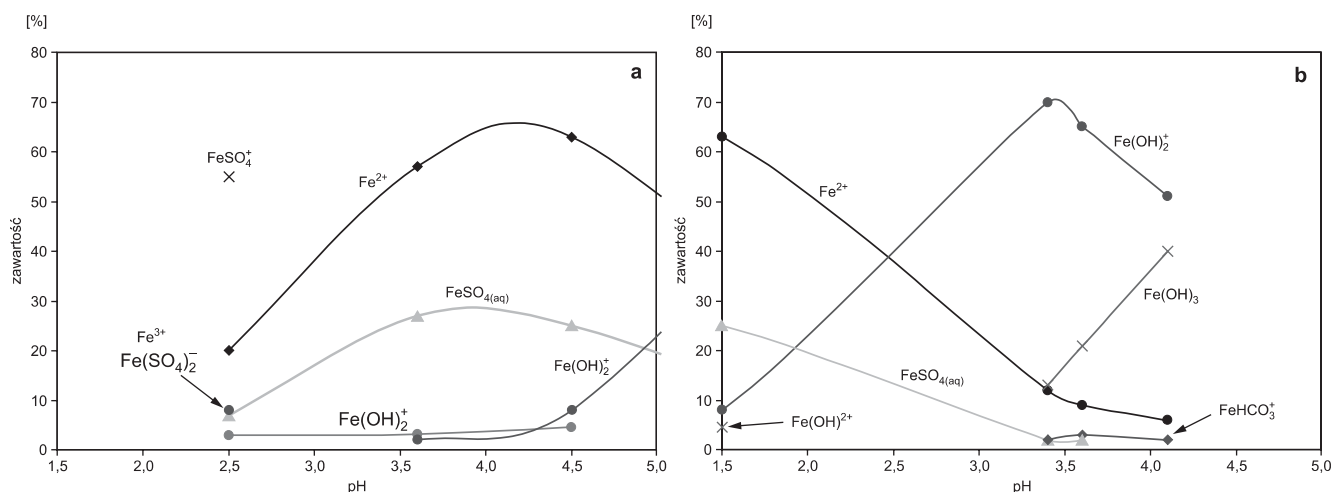
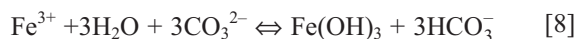
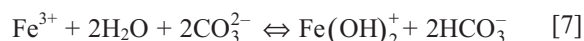
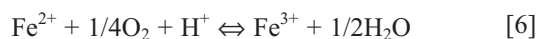


Fig. 1. Formy występowania żelaza (specjacje) w wodach kopalni Niwka-Modrzejów:
a – pH = 2,5–4,5; b – pH = 4,5–7,1

The iron forms (speciations) in waters of the Niwka-Modrzejów Coal Mine:
a – pH = 2.5–4.5; b – pH = 4.5–7.1

procesy powodujące neutralizację produktów reakcji utlenienia disiarczku żelaza, zgodnie z reakcjami:



W reakcjach wziął udział jon węglanowy, będący efektem rozpuszczania w wodach CO₂ lub minerałów węglanowych zawartych w węglonośnych utworach karbonu kopalni (Kuhl, 1955).

Obliczenia stanów równowagi dla minerałów będących w kontakcie z wodami (SI) wskazują na możliwość przebiegu procesów wytrącania i rozpuszczania. W wodzie o pH = 6,4 może się rozpuszczać gips (SI = -0,65), anhydryt (SI = -0,89) oraz kalcyt (SI = -0,65). W wodzie praktycznie zneutralizowanej do odczynu obojętnego o pH = 7,1 – przeciwnie – mogą się wytrącać kalcyt (SI = 0,32) i dolomit (SI = 0,54). Strącenie tych minerałów potwierdzają wyniki analizy mineralogicznej osadu wytrącającego się w wodach odprowadzanych z kopalni w czasie ich przepływu do Przemszy. Skład fazowy osadu określony za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego wykazał przeważającą ilość słabo krystalicznego tlenowodorotlenku żelaza αFeOOH – goethytu z pewną zawartością niekrystalicznej jego postaci, nieco uwodnionego, oraz kilkuprocentowe ilości kalcytu i dolomitu żelazistego (7–8%).

SKŁAD IZOTOPOWY SIARKI SIARCZANÓW WYSTĘPUJĄCYCH W WODACH KOPALNI NIWKA-MODRZEJÓW

Pierwsze badania składu izotopowego siarki w obszarze Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (GZW) były związane z lokalnym występowaniem w tym obszarze, a także w sąsiadującym rejonie krakowskim, złóż rud cynku i ołowiu. Harańczyk i Lis (1976) wśród kruszców złóż śląsko-krakowskich wyróżnili minerały o składzie izotopowym siarki analogicznym jak w meteorytach, a także wzbogaconym w ciężki lub lekki izotop siarki, czyli o wartościach dodatnich i ujemnych δ³⁴S.

Wstępne, fragmentaryczne rozpoznanie składu izotopowego siarki przeprowadzone Chmielewskiego i in. (2002)

w wybranym węglu GZW wykazało, że skład izotopowy siarki w pirytach (siarka siarczkowa-pirytowa) mieści się w zakresie od około 0‰ (0,3‰) do ponad 10‰ (10,5‰). Zgodnie natomiast z rozpoznanem wykonanym przez Plutę (2002) w węglu południowej części GZW δ³⁴S zawiera się w przedziale od 3,5 do 9‰. Wynik składu izotopowego siarki δ³⁴S = 5,8‰ w badanych siarczanach rozpuszczonych w wodach z utworów karbonu kopalni Niwka-Modrzejów potwierdza ich pochodzenie z formacji węglonośnej karbonu.

PODSUMOWANIE

Analizy składu chemicznego oraz badania modelowe wykazały, że w wodach kopalnianych kopalni Niwka-Modrzejów w środowisku kwaśnym o $\text{pH} = 2,5\text{--}4,5$ występują przede wszystkim: FeSO_4^+ , Fe^{2+} oraz $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$, $\text{FeSO}_{4\text{aq}}$, Fe^{3+} , natomiast w wodach o odczynie praktycznie obojętnym $\text{pH} = 6,4\text{--}7,1$ są obecne głównie: $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ i $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Takie formy żelaza są charakterystyczne dla procesów utleniania minerałów siarczkowych (piryt, markasyt), a następnie procesów neutralizacji z udziałem jonów węglanowych pochodzących z minerałów węglanowych (kalcyt, dolomit), zawartych w węglonośnych utworach karbonu w obszarze górniczym kopalni Niwka-Modrzejów. Badania izotopowe siarczanów potwierdziły, że siarka pochodzi z węglonośnych utworów karbonu.

Modelowanie hydrogeochemiczne wykazało, że w wodach kwaśnych rozpuszcza się anhydryt, natomiast z wód o odczynie praktycznie obojętnym wytrącają się minerały

kalcyt i dolomit. Wnioski te znalazły uzasadnienie w badaniach wody odprowadzanej z kopalni Niwka-Modrzejów do Przemyszy. Z wody wytrąca się osad zawierający przede wszystkim tlenowodorotlenek żelaza – goethyt, a także minerały kalcytu oraz dolomitu. Proces ten, będący wynikiem przekształcania form żelaza: $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ do FeOOH , powoduje zanieczyszczenie wód oraz osadów dennych Przemyszy skorupą pomarańczowo-czerwonej ochry.

Wyniki badań genetycznych siarki oraz zmian form związków żelaza w wodach kopalni Niwka-Modrzejów” można wykorzystać do rozpoznania miejsc powstawania kwaśnych wód w innych kopalniach GZW, zwłaszcza opuszczonych.

Badania wykonano w ramach projektu 4T12A03529. Autorka dziękuje dr Lidii Razowskiej-Jaworek za pomoc przy wykonywaniu obliczeń modelowych.

LITERATURA

- BALL J.W., NORDSTROM D. K., 1991 – WATEQ4 – USGS Open File Report 87–5, USA.
- BARNES I., CLARKE F.E., 1964 – Geochemistry of ground water in mine drainage problems. U.S. Geol. Surv., Prof. pap., 473-A.
- BEBEK M., PLUTA I., MITKO K., 2003 – Fizykochemiczna analiza wód słonych i solanek. *Prz. Gór.*, **12**: 39–45.
- CHMIELEWSKI A.G., WIERZNICKI R., DERDA M., MIKOŁAJCZUK A., 2002 – Sulfur isotope composition of selected Polish coals. *Nukleonika*, **47**: 67–68.
- DOBRYŃSKI D., PACHLA J.J., 1997 – Modelowanie geochemiczne. *W: Modelowanie matematyczne w hydrogeologii i ochronie środowiska*: 98–103. Mat. XII Sympozjum PZiTS, Częstochowa.
- FROLIK A., 2002 – Dynamika i kierunki zmian jakości wód podziemnych w obszarach likwidowanych kopalń w aspekcie ich wykorzystania gospodarczego. Seria Wykłady Szkoły Eksploatacji Podziemnej: 165–176. Wyd. IGSMiE PAN, Kraków.
- HAŁAS S., WAŁĄCOWICZ W., 1981 – Direct extraction of sulfur dioxide from sulfates isotopic analysis. *Analytical Chemistry*, **53**: 685–689.
- HARAŃCZYK C., LIS J., 1976 – Skład izotopowy siarki, typomorfizm i ontogeneza siarczków i siarczanów ze skał mezozoicznych obszaru śląsko-krakowskiego. *Prz. Geol.*, **24**: 259–262.
- KOSSUTH S., 1965 – Górnictwo węglowe na Górnym Śląsku w połowie XIX wieku. Wyd. Śląsk, Katowice.
- KUHL J., 1955 – Petrograficzna klasyfikacja skał towarzyszących pokładom węgla w Zagłębiu Górnego Śląska. *Pr. Nauk. GIG, Seria A, Komunikat*, 171: 32.
- LOWSON R.T., 1982 – Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen. *Chem. Rev.*, **82**, 5: 481–497.
- MACIOSZCZYK A., WITCZAK S., 1999 – Współczesne problemy hydrogeochemii. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **388**: 139–156.
- MIZUTANI Y., 1971 – An improvement in the carbon-reduction method for the oxygen isotopic analysis of sulphates. *Geochem. J.*, **5**: 69–77.
- NORDSTROM D.K., 1982 – Aqueous pyrite oxidation and consequent formation of secondary iron minerals. *W: Acid sulphate weathering* (red. D.K Nordstrom). *Soil Sci. Soc. Amer., Spec. Publ.*, **10**: 37–56.
- PLUTA I., 2000 – Zmiany chemizmu wód w wyrobiskach górniczych kopalń GZW. *Zesz. Nauk. Pól., seria Górnictwo*: Konf. Rozpoznanie złóż, Górnictwo zrównoważonego rozwoju, z. 246: 407–416.
- PLUTA I., 2002 – Pochodzenie siarczanów w wodach Górnośląskiego Zagłębia Węglowego w świetle badań izotopowych $\delta^{34}\text{S}$ i $\delta^{18}\text{O}$. *Prz. Gór.*, **3**: 36–43.
- PLUTA I., 2004 – Kwaśne wody w kopalniach południowo-zachodniego obszaru Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. *Prz. Gór.*, **2**: 20–23.
- PLUTA I., JACKOWICZ-KORCZYŃSKI J., 2003 – Acid mine process in Polish coal mines, the Niwka-Modrzejów Coal Mine example. *W: Mine waters and environment*: 37–41. 9th International Mine Water Association Congress. Wyd. IMWA, UŚI., Chorzów.
- PLUTA I., ADAMCZYK A., 2008 – Kwaśne wody w opisach historycznych Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. *Mat. XV Międzynarodowej Konf. Ochrona środowiska w planach zagospodarowania przestrzennego miast i gmin w subregionie zachodnim województwa śląskiego*: 287–292. *Wiad. Górnicze*, Katowice.
- PLUTA I., ZUBER A., PYTLAK M., 1994 – Możliwość wykorzystania zróbnów w procesach oczyszczania wód kopalnianych. *Mat. V Konf. Problemy geologii w ekologii i górnictwie podziemnym*: 347–353. Wyd. GIG, Katowice.
- PLUTA I., SITKO F., WODECKI J., WIDUCH T., 2002 – Koncepcja ograniczenia wpływu zagrożenia hydrogeochemicznego

- i eksploatacji w procesach likwidacji kopalń na przykładzie kopalni „Niwka-Modrzejów”. Mat. Konf. Nauk.-Techn. Ochrona środowiska na terenach górniczych u progu integracji z Unią Europejską: 191–198. Wyd. ZGSHITG, Katowice.
- POSYŁEK E., 1998 – Dynamika i kierunki zmian jakości wód podziemnych w obszarach zlikwidowanych kopalń. *Prz. Górn.*, **3**: 19–26.
- ROGOŹ M., 2000 – Prognozowanie zmian w środowisku wodnym w zależności od kierunków rozwoju procesu restrukturyzacji. Mat. Szkoły Eksploatacji Podziemnej „Człowiek i środowisko wobec procesu restrukturyzacji górnictwa węgla kamiennego”: 211–226. Wyd. IGSMiE PAN, Kraków.
- SINGER P.C., STUMM W., 1970 – Acid mine drainage. The rate determination step. *Science*, **167**: 1121–1123.
- TRUESDELL A., JONES B. F., 1973 – WATEQ-A computer program for calculating chemical equilibrium of nature waters: National Technical Information Service PB-220, **464**: 77.

SUMMARY

Acid mine drainage originating from sulphide minerals is one of the environmental problems facing the mining industry. Dissolution of oxidation products of pyrite (marcasite) and neutralization processes by limestones occurring in the Niwka-Modrzejów Coal Mine were investigated. Computations of the occurrence forms of iron, performed using the WATERQ4F software, show that within the acidic pH range of 2.5–4.5, iron occurs mainly in the ionic forms of FeSO_4^+ , Fe^{2+} and $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$,

$\text{FeSO}_{4\text{aq}}$, Fe^{3+} , whereas within the neutral pH range of 6.4–7.1, it is represented by $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$. The results of investigation on sulphates have pointed to the fact that sulphates originate from sulphide minerals contained in the Carboniferous formation. In the water flowing from the Niwka-Modrzejów Coal Mine to the Przemsza River is the deposit containing FeOOH – goethite, calcite and dolomite minerals are precipitated.