

**WPLYW EKSPLOATACJI OTWOROWEJ NA ZMIANY CHEMIZMU WÓD
W REJONIE ZŁOŻA SIARKI**

UKiD [556.314+(622.51)]:[622.366.11]:622.277]

Zależnie od budowy geologicznej i warunków hydrogeologicznych kopalnia otworowa siarki z punktu widzenia fizycznego stanowi wielofazowy układ termodynamiczno-fizyko-chemiczny zamknięty lub otwarty. Układ ten w trakcie eksploatacji znajduje się w stanie równowagi nietrwałej, podtrzymywanej zabiegami technologicznymi dla osiągnięcia zamierzonego celu w postaci wytopu siarki. Stan zaburzonej równowagi układu jest przyczyną szeregu zjawisk i procesów fizyko-chemicznych zachodzących w złożu, a dążących do stabilizacji procesów w danych warunkach. Dynamika tych procesów, ich kierunek i zasięg są miarą zaburzeń równowagi układu. Dotyczy ona nie tylko zjawisk zachodzących na granicy faz, ale również w obrębie jednej fazy przy kontakcie czynników o różnej gęstości i temperaturze, co wpływa na nierównomierny rozkład temperatury w otworach eksploatacyjnych w profilu pionowym, a tym samym na kształt leja wytopu.

Jak dowodzi dotychczasowa praktyka, badania zmian chemizmu wód złożowych stanowią podstawową metodę obserwacji omawianych procesów. Rozpatrując zmiany chemizmu wód w rejonie eksploatacji należałoby uwzględnić następujące czynniki charakteryzujące badany układ:

- a) własności fizyko-chemiczne naturalnych wód złożowych pierwotnych;
- b) własności fizyko-chemiczne wód w strefie eksploatacji;
- c) własności fizyko-chemiczne wód tłoczonych i odprowadzanych;
- d) własności geochemiczne serii złożowej;
- e) własności hydrogeologiczne złoża i uprzywilejowane kierunki przepływu wód;
- f) procesy technologiczne tłoczenia wód gorących, odprężanie i depresjonowanie, wydobycie siarki i ich wzajemne stosunki jakościowe i ilościowe, rozkład stożka represji oraz rozkład temperatury;
- g) wtórne procesy termodynamiczno-fizyko-chemiczne i biologiczne wywołane eksploatacją;
- h) kontakty hydrauliczne poziomów wodonośnych trzeciorzędowego i czwartorzędowego.

Spośród dostępnych wyników badań zmian chemizmu najbardziej wyczerpujące dane odnoszą się do kopalni siarki w Grzybowie. Analizę zmian chemizmu wód na tej kopalni oparto na wynikach badań wykonanych i udokumentowanych przez Zakład Doświadczalny HYDROKOP w latach 1967—1971 na podstawie instrukcji opracowanej przez zespół pod kierownictwem prof. dr hab. inż. Romana Krajewskiego. Obejmowała ona w sposób kompleksowy badania wód poziomu trzeciorzędowego (ok. 1500 analiz rozszerzonych) i czwartorzędowych (1200 analiz rozszerzonych). W bardzo uproszczonej formie wzajemne stosunki fizyko-chemiczne pomiędzy wodami złożowymi i technologicznymi a obserwowanymi na polach eksploatacyjnych i ich sąsiedztwie, ilustruje tabela wartości granicznych podstawowych parametrów (ryc. 1).

| Rodz. wód | pH | tward. ogólna | NaK mval/l | SO ₄ mval/l | Cl mval/l | H ₂ S mg/l | WZROZCZALNOŚĆ mg/l |
|-------------------------|---------|---------------|------------|------------------------|-----------|-----------------------|--------------------|
| Pierwotna woda złoż. | 7,0-8,5 | 23-34 | 15-20 | 36-46 | 3,5-8,5 | 80-180 | 2700-3650 |
| Wody technologiczne | 7,6-8,5 | 2,0-3,5 | sl. | 1,0-1,5 | 0,2-0,4 | 0,0 | 150-250 |
| Wody s rej. pół ekspł. | 6,0-8,6 | 0,8-4,5 | 0-38,1 | 0,5-51,6 | 0,4-8 | 0-997 | 324-4076 |
| Wody s rej. poza ekspł. | 6,5-8,4 | 9-39,4 | 5,2-29 | 4,1-47,4 | 0,4-5,8 | 40-346 | 1161-4318 |

Ryc. 1.

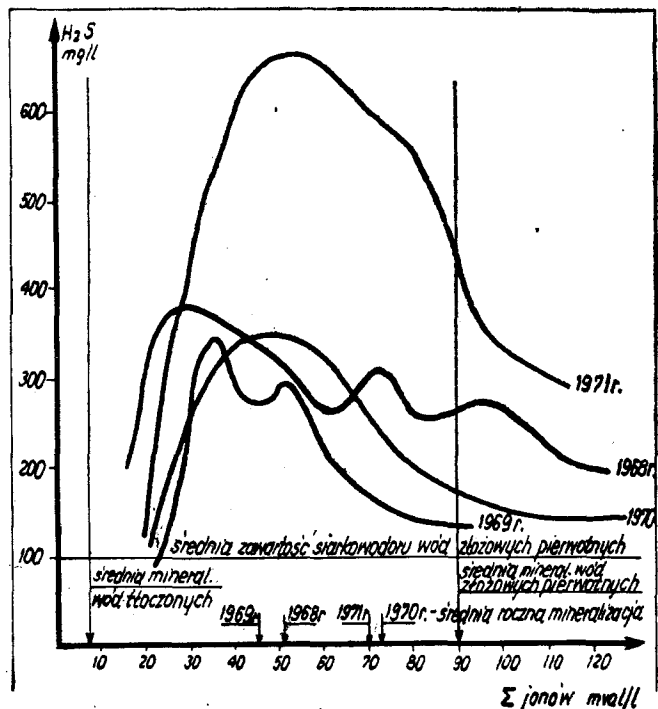
Fig. 1.

W 1971 r. na najstarszym polu eksploatacyjnym kopalni zaobserwowano gwałtowny wzrost zawartości H₂S w stosunku do lat poprzednich (ryc. 2). Przyczyną tego wzrostu, jak się przypuszcza, są nie procesy chemiczne, lecz działalność bakterii siarkowych, dla których wytworzyły się na omawianym polu szczególnie korzystne warunki rozwoju. Tego rodzaju przypuszczenia uzasadniają opisane w literaturze dane na temat obecności rodzaju i działalności bakterii siarkowych w złożach kopalni. W roku bieżącym zostanie wykonany cykl badań bakteriologicznych, mających na celu stwierdzenie ilości i rodzajów bakterii siarkowych oraz określenie możliwości ich rozwoju na tle warunków panujących w złożu i polach eksploatacyjnych.

W ramach kompleksowego rozpoznania warunków wodnych, panujących w rejonie złoża, przeprowadzono wstępne badania naturalnej zawartości trytu w wybranych punktach trzeciorzędowego i czwartorzędowego poziomu wodonośnego. Otrzymane rezultaty potwierdzają wyniki badań analogowych rozplywu wód, a badania zmian chemizmu w kilku przypadkach pozwalają na określenie stosunku wód pierwotnych i tłoczonych oraz przybliżony okres przebywania wody w złożu. Badania potwierdziły przydatność metody do omawianych warunków.

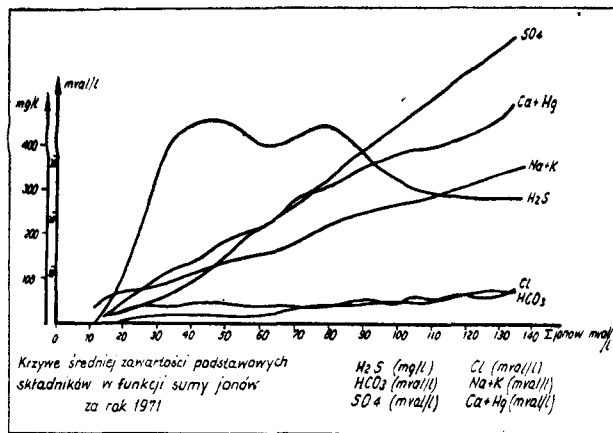
Z wieloletnich obserwacji zmian chemizmu wynika, że:

1. Bezpośrednią przyczyną zmian chemizmu wód trzeciorzędowych jest naruszenie równowagi termodynamiczno-hydrochemicznej układu procesami eksploatacyjnymi, w wyniku których układ dąży do wytworzenia nowej równowagi trwałej. Przez układ w



Ryc. 2. Wykresy zawartości siarkowodoru w funkcji sumy jonów.

Fig. 2. Diagram of hydrogen sulphide content in the function of sum of ions.



Ryc. 3.

Fig. 3.

omawianym znaczeniu rozumiano eksploatowane złożo o określonych warunkach wyjściowych, poddane procesom technologicznym.

2. Stan równowagi nietrwalej określony jest szeregiem stanów pośrednich, na który składają się warunki pierwotne przed eksploatacją i parametry procesu eksploatacyjnego jako wartości graniczne.

3. Szybkość, zasięg i wielkość obserwowanych zmian pozostaje w funkcjonalnej zależności od odległości względem frontu eksploatacji i warunków hydrogeologicznych.

4. Ogólny kierunek zmian chemizmu na polach eksploatacyjnych określony jest przez spadek mineralizacji i wzrost zawartości siarkowodoru, pozostających w zależności funkcjonalnej, tzn. tworzenie się siarkowodoru następuje w wyraźnych granicach mineralizacji środowiska wodnego (ryc. 3), a jego ilość pozostaje w wyraźnej zależności od okresu eksploatacji i temperatury badanego rejonu.

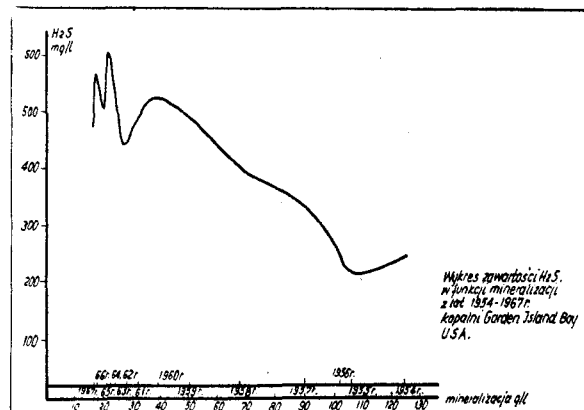
5. Mineralizacja wód technologicznych odbywa się przede wszystkim przez rozpuszczenie siarczanu wapnia (ryc. 3), krzywe zawartości jonów SO₄²⁻ i Ca²⁺ przebiegają zgodnie w dużym zakresie mineralizacji (od ok. 10 do około 85 mval/l). Powyżej tego przedziału mineralizacji ogólnej, udział wapnia maleje na korzyść jonów sodu.

6. Rozkład przestrzenny jonów siarczanowych charakteryzuje się najwyższą ich zawartością na wyeksploatowanych obszarach pól górniczych, gdzie następuje jak gdyby wtórna mineralizacja siarczanowa. Największe nasilenie tego efektu obserwuje się na polu D, mniejsze na polu CW, a dość słabo zaznacza się na polu ABZ. Rozpatrując nasilenie koncentracji jonów siarczanowych w aspekcie czasu włączania poszczególnych pól do eksploatacji nasuwa się wniosek o prostej zależności koncentracji wtórnej jonów siarczanowych od okresu przebywania wód tłocznych w złożu.

7. Rozkład przestrzenny siarkowodoru charakteryzuje się największą jego zawartością bezpośrednio za strefą eksploatacji, przechodząc stopniowo do wartości obserwowanych w wodach pierwotnych.

8. Jak widać z powyższych rozważań w obserwowanych zmianach chemizmu wód trzeciorzędowych największy udział mają jony siarczanowe, siarkowódor oraz mineralizacja ogólna.

Wieloletnie obserwacje zmian chemizmu wód poziomu trzeciorzędowego, poza stwierdzeniem pewnych prawidłowości i określeniem wielkości niektórych zmian czasowych, nasunęły szereg pytań wymagających odpowiedzi. Przede wszystkim dotyczy to mechanizmu tych zmian, ich przyczyn i skutków, a także ich ewentualnego wpływu na zasobność złoża. Pytanie to wydaje się o tyle istotne, że strefa samej eksploatacji jest niewielka w stosunku do wielkości złoża i zasięgu zmian wywołanych procesami eksploatacyjnymi, tym bardziej że istnieją hipotezy stwierdzające,



Ryc. 4.

Fig. 4.

iż każde naruszenie naturalnego reżimu wód złożowych prowadzi zazwyczaj do jego zniszczenia. Aktualnie prowadzone są prace mające odpowiedzieć na postawione pytania na podstawie badań bakteriologicznych, modelowych i teoretycznych.

Analogiczne wnioski możemy wyciągnąć z materiałów hydrochemicznych dotyczących różnych kopalń, np.:

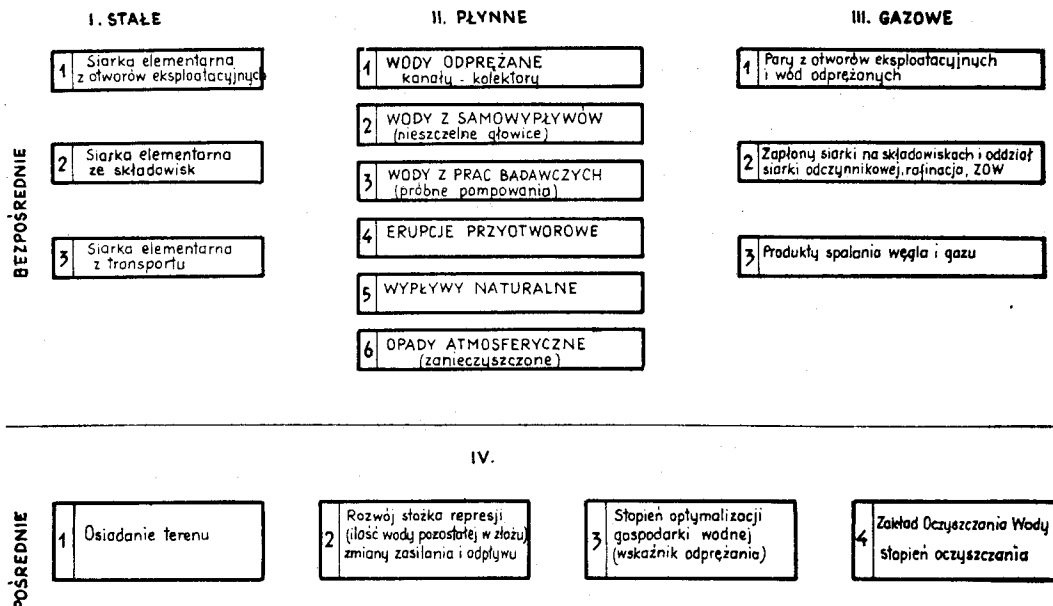
Kopalnia Garden Island Bay — USA eksploatująca na złożu o typie zamkniętym w latach 1954—67. Zaobserwowano wzrost zawartości siarkowodoru od wielkości początkowej 243 mg/l do 604 mg/l w 1967 r. przy charakterystycznej mineralizacji zmieniającej się od wartości początkowej 115 g/l do 16 g/l w 1964 r. w następnych latach zmieniając się w granicach 17,2—21,4 g/l (ryc. 4).

Kopalnia Jaworów — ZSRR eksploatująca złożo o typie otwartym, średnia mineralizacja wód złożowych przed rozpoczęciem eksploatacji 3—3,5 g/l, zawartość H₂S 70 mg/l. W okresie prowadzenia eksploatacji obserwuje się wzrost zawartości H₂S do 150 mg/l w 1968 r. i ok. 400 mg/l w 1969 r. Mineralizacja w tym czasie zmniejszyła się do średnich wielkości 2—2,5 g/l.

Kopalnia Gourdak (Turkmenia) złożo otwarte z pobliskimi wychodniami o bardzo wysokiej mineralizacji pierwotnych wód złożowych dochodzącej do 200 g/l. Ostatnio stwierdza się już w czasie prowadzenia prac próbnej eksploatacji znaczne utrudnienia spowodowane wysoką mineralizacją wód złożowych przy rozplywie wód gorących w złożu. Zaznacza się wyraźny rozdział na fazy górne wód słodkich i dolne wód złożowych zmineralizowanych, utrudniających rozplyw ciepła i właściwe topienie, a tym samym wykorzystanie złoża.

Kopalnia Mishraq (Irak) eksploatująca na złożu, które zostało udokumentowane i udostępnione przez Polskę. Charakteryzuje się mineralizacją wód złożowych ok. 5,3 g/l i zawartością siarkowodoru ok. 300 mg/l przy temperaturze 28°C. Charakterystyczna dla tego złoża jest znaczna ilość substancji bitumicznych, płynnego asfaltu i metanu wpływająca w sposób zasadniczy na zanieczyszczenie siarki płynnej, jak również na warunki eksploatacji.

Wymienione kopalnie wykazują różny stopień zaawansowania eksploatacji, jednak porównanie podobnych stanów stwarza możliwość wyciągnięcia kilku ogólnych wniosków i ocenę prawidłowości. Najbardziej charakterystyczne zmiany obserwuje się w zawartości siarkowodoru, siarczanów i mineralizacji ogólnej, pozostałe składniki chemiczne i parametry fizyczne wód wykazują mniejszą zmienność. Zmiany chemizmu wód trzeciorzędowych wpływają również na zmiany chemizmu wód czwartorzędowych i powierzchniowych. Kopalnia siarki eksploatująca metodą otworową, jako zakład otwarty, jedynie częściowo zabezpieczony w rozumieniu sozologii oddziałuje niekorzystnie na



Ryc. 5. Elementy wpływające na zanieczyszczenia wód poziomu czwartorzędowego i wód powierzchniowych.

Fig. 5. Elements effecting pollution of surface and Quaternary horizon waters.

środowisko. Prowadzone badania mają na celu opracowanie założeń zamkniętego modelu działalności przemysłowej, nie wywierającego żadnego wpływu niekorzystnego na środowisko. Dla osiągnięcia tego celu konieczne jest pełne poznanie elementów wpływających na zanieczyszczenie środowiska, a tym samym wód poziomu czwartorzędowego i powierzchniowych, a następnie opracowanie metod ich likwidacji.

Na schemacie 5 przedstawiono podział na elementy wpływające na zanieczyszczenia stałe, płynne i gazowe, jak również działania bezpośredniego i pośredniego uwzględniający obecny stan naszych kopalń otworowych siarki.

Elementy stałe

1. Siarka elementarna z otworów eksploatacyjnych (odpowietrzenie, nieszczelności).
2. Siarka elementarna ze składowisk — rozproszona na tereny sąsiednie w formie pyłu siarkowego.
3. Siarka elementarna z transportu — zanieczyszczenie dróg transportu.

Zawartość siarki mierzona na polu górniczym wynosi średnio ponad 1‰, a miejscami nawet 5‰ (pomiaru Instytutu Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa —Puławy) i sięga do głębokości ok. 0,5 m. Siarka elementarna w wyniku działania bakterii siarkowych może zostać utleniona do SO_2 lub zredukowana do H_2S . Reakcja utleniania do SO_2 może również zajść w wyniku działania tlenu atmosferycznego.

Obecność wody w środowisku powoduje dalsze reakcje prowadzące w efekcie końcowym do powstania kwasu siarkowego (H_2SO_4), który reaguje ze związkami węglanowymi, tworząc siarczan wapnia i magnezu, przy czym obserwuje się zakwaszenie środowiska. W wyniku nadmiaru H_2SO_4 pH spada nawet do wielkości poniżej 1,5 — a więc zupełnie niespotykanych w warunkach naturalnych.

Elementy płynne

1. Wody odprężane, wody o bardzo wysokiej mineralizacji i często wysokiej temperaturze, ze znacznymi ilościami siarczanów, siarkowodoru i zawiesiny w przypadku odprowadzania kolektorami otwartymi infiltrują do środowiska a siarkowodor ulatnia się do atmosfery. W miarę rozwoju eksploatacji stwierdza się wyraźny stały wzrost siarkowodoru w tych wodach.

2. Wody z samowypływów zanieczyszczają najbliższe sąsiedztwo otworów, ze względu na często wysoką temperaturę i korozję głowic otworów są trudne do opanowania.

3. Wody z prac badawczych (próbne pompowania) nie doprowadzane do złoża z powrotem zanieczyszczają teren.

4. Erupcje przyotworowe — przebiecia na powierzchnię powodują przedarcia się znacznych ilości wód złożowych do czwartorzędu, obserwowane często tylko częściowo na powierzchni prowadzą znaczne ilości wody złożowej o wysokiej mineralizacji i temperaturze. Pomiar wielkości erupcji na kopalni siarki „Grzybów” w IV kwartale 1971 r. wykazały wielkość ok. 230 tys. m^3 , ściśle uzależnioną od stopnia odprężania w poszczególnych miesiącach.

5. Wypływy naturalne, istniejące przed rozpoczęciem eksploatacji, na ogół wskutek zmian ciśnieniowych w złożu zmieniają swój charakter, wielkość wydatku i mineralizację, są bardziej niebezpieczne (Solec).

6. Opady atmosferyczne — ze względu na zanieczyszczenia atmosfery gazami — są również zanieczyszczone.

Elementy gazowe — siarkowodor, SO_2

1. Pary z otworów eksploatacyjnych i wód odprężanych.

2. Zapłony siarki na składowiskach, oddziały siarki odczynnikowej, rafinacja, zakłady oczyszczania wody.

3. Produkty spalania węgla i gazu.

Elementy gazowe rozproszone w powietrzu poprzez opady dostają się do poziomu wód czwartorzędowych i wód powierzchniowych. Znaczny wpływ na wzrost zanieczyszczenia środowiska, a tym samym wód poziomu czwartorzędowego i wód powierzchniowych mają również czynniki pośrednie:

1. Osiadanie terenu — niecka osiadania tworzy się na zapleczu eksploatacji o głębokości często przekraczającej 2,5 m. Towarzyszą temu osiadaniu deformacje nieciągłe nadkładu, wywołane naprężeniami w górotworze (spekania, naruszenie cementacji otworów, niekiedy nawet w odległości kilkuset metrów od frontu eksploatacyjnego — w tych strefach następuje zwiększona ilość erupcji, powstają zalewiska).

2. Rozwój stożka represji — ilość wody pozostałej w złożu w miarę rozwoju eksploatacji rośnie, obszar zwiększonych ciśnień powiększa się powodując zmiany

w zasilaniu i odpływie wpływając pośrednio na zmiany chemizmu wód.

3. Stopień optymalizacji gospodarki wodnej — wskaźnik odprężania, który powinien osiągać wielkość 80—90% wód zatłaczanych, ulega znacznym wahaniom w poszczególnych miesiącach (od 52 do 78%), powodując przez okresowe rejonowe zwiększenie ciśnień wzrost zagrożenia erupcjami lub zwiększenie rozplywu w kierunkach uznanych za niebezpieczne.

4. Zakłady oczyszczania wody — stopień oczyszczania, zdolność przerobowa, jak również ilość odprowadzanych ścieków wpływa na zanieczyszczenie wód powierzchniowych.

SUMMARY

Effects of hot-water mining on chemistry of waters in ore are manifested by a number of phenomena observed as a resultant of singular physical-mechanical and, occasionally, biochemical processes. The mechanism of these effects is not fully known, and previous descriptions of the above processes were limited to records of changes in chemistry in space and time. Characteristic features of the changes are high variability in mineralization, accompanied by poor growth of hydrogen sulphide content nearby the exploited zone. The paper sums up many-years' observations of changes in chemistry over the area of Grzybów mine, and comparative data from a number of other mines. The whole of the changes found and the effect of exploitation on chemistry of waters of Tertiary and Quaternary groundwater horizons are fully discussed in a complex way.

The most characteristic changes were found in hydrogen sulphide and sulphate contents and in total mineralization. The remaining chemical components and physical parameters of the waters appear to be less variable. The final part of the paper discusses the elements effecting environmental pollution, in the zoological sense, related to hot-water mining. The elements effecting the pollution are classified into solid, liquid and gaseous ones, and briefly discussed. Evaluation of the effect exerted by various elements on environmental pollution should enable the construction of a closed model of hot-water sulphur mine without any negative effect on the neighbouring areas.

Procesy hydrochemiczne zachodzące w złożu podczas eksploatacji wykazują szereg prawidłowości, nie są one jednak zakończone i dogłębnie poznane, dla ich opanowania i właściwego ukierunkowania muszą być w dalszym ciągu obserwowane i badane. Opracowanie ich pozwoli prawdopodobnie na lepsze wykorzystanie złoża, oszczędności na kosztach oczyszczania wód odprowadzanych i zmniejszenie niekorzystnego wpływu eksploatacji na reżim hydrochemiczny wód otaczających złożę, ze szczególnym uwzględnieniem wód czwartorzędowych i powierzchniowych, a więc środowiska. Być może również do opracowania układu zamkniętego obiegu wody technologicznej.

РЕЗЮМЕ

Влияние процесса разработки месторождения серы методом подземной выплавки на химизм окружающих вод проявляется в виде ряда последствий, обусловленных физико-химическими, а в некоторых случаях и биохимическими процессами. Механизм этих изменений до сих пор еще не исследован полностью, а изучение упомянутых явлений ограничивалось простой регистрацией изменений химизма в пространстве и времени. Изменения химизма вод выражаются, прежде всего, сильными колебаниями минерализации и слабым возрастанием содержания сероводорода вблизи разрабатываемого участка. В настоящей работе представлены итоги многолетних наблюдений, проводимых на месторождении Гжибув, а также для сопоставления представлены данные по другим месторождениям. Дано комплексное объяснение колебаний химизма вод третичного и четвертичного горизонтов, происходящих в итоге разработки месторождения.

Наиболее сильные изменения проявляются в содержании сероводорода, сульфатов и в общей минерализации вод. Остальные химические компоненты и физические параметры подвергаются меньшим колебаниям. В заключительной части работы рассматриваются, с точки зрения зоологии, факторы, влияющие на загрязнение среды вследствие разработки месторождения методом подземной выплавки. Различаются твердые, жидкие и газообразные виды факторов. Изучение действия отдельных элементов послужит основой для создания замкнутой системы разработки месторождения серы, которая не будет оказывать вредного воздействия на окружающую среду.