

Wpływ zatapiania kopalni „Trzebionka” na zmiany chemizmu wód podziemnych w utworach triasu

Agata Kasprzak¹, Jacek Motyka¹

The influence of the “Trzebionka” mine flooding for changes in groundwater chemistry of triassic aquifer. *Prz. Geol.*, 63: 805–809.

Abstract. The paper presents changes in groundwater chemistry of Triassic aquifer after zinc-lead mine flooding. Last stage of liquidation Zn-Pb “Trzebionka” mine has been started in July of 2010. Long lasting drainage caused oxidation of the sulphide minerals in hosted rocks of Zn-Pb deposits. Flushing of the extended unsaturated zone led to dissolving of weathering products. Those complicated processes caused significant increase in sulphates concentrations. Prediction of consequence of mine flooding for water chemical composition is possible due to long term observation of the water quality in the “Trzebionka” zinc-lead ore. Currently water quality of Triassic aquifer is deteriorate.

Keywords: Zn-Pb “Trzebionka” mine, sulphate, mine flooding, groundwater chemistry

Początki działalności wydobywczej w rejonie kopalni rud cynku i ołowiu „Trzebionka” sięgają połowy XIX w. Wówczas rozpoczęto wydobycie płytkich partii złoża, na niewielką skalę, nie wymagających odwodnienia. W latach 50. XX w., w związku z odtopeniem kopalni „Matylda” i „Galmany” oraz z uruchomieniem kopalni „Trzebionka”, nastąpiło nasilenie eksploatacji, które zapoczątkowało znaczące przekształcenia naturalnych stosunków wodnych w rejonie trzebińsko-chrzanowskim. Złoża rud cynku i ołowiu, eksploatowane w przeszłości w tym rejonie, występują w węglanowych utworach triasu, wchodzących w skład jednostki geologicznej zwanej niecką chrzanowską. W profilu geologicznym niecki na podłożu paleozoicznym, zbudowanym z utworów karbonu górnego, zalegają niezgodnie skały triasu i jury (mezozoik) oraz czwartorzędu (kenozoik).

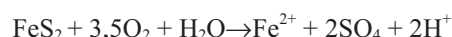
W niecce chrzanowskiej występują piętra wodonośne: karbońskie, triasowe, jurajskie i czwartorzędowe, jednak w kontekście przemian hydrodynamicznych i hydrogeochemicznych związanych z wieloletnią działalnością górnictwa rud Zn-Pb największe znaczenie ma piętro triasowe. W profilu tego piętra umownie wydzielono dwa poziomy wodonośne: wapienia muszlowego oraz retu, które są od siebie oddzielone marglistymi warstwami gogolińskimi. Oba poziomy budują skrasowiałe i spękane dolomity (Szuwarzyński, 2003).

Obecnie trwa ostatni z trzech etapów zatapiania kopalni „Trzebionka”, który rozpoczęto w lipcu 2010 r. Proces zatapiania będzie trwać, aż do momentu uzyskania naturalnego stanu ciśnień w triasowym piętrze wodonośnym.

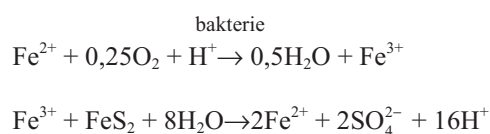
WPŁYW DRENAŻU GÓRNICZEGO NA ŚRODOWISKO WODNE

Zmiany pierwotnych stosunków wodnych, wywołane drenażem górniczym piętra triasowego w rejonie trzebińsko-chrzanowskim, spowodowały powstanie młodej, głębokiej strefy aeracji w odwadnianych utworach triasowych. Odwodnione węglanowe skały triasowe, pierwotnie znajdujące się w warunkach redukcyjnych lub na pograniczu warunków oksydacyjno-redukcyjnych, znalazły się

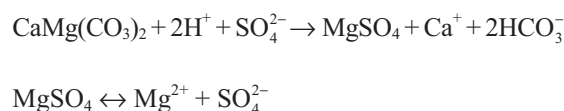
w strefie oksydacyjnej. Rozpoczął się lub uległ znacznemu przyspieszeniu proces utleniania minerałów siarczkowych: markasytu, piryty, sfalerytu i galeny. Ze względu na powszechność występowania siarczków żelaza (piryty, markasytu), głównie reakcje ich utleniania powodują znaczne obniżenie odczynu pH tworzących się roztworów. Utlenianie piryty i markasytu przebiega według następującej reakcji (Singer & Stumm, 1970):



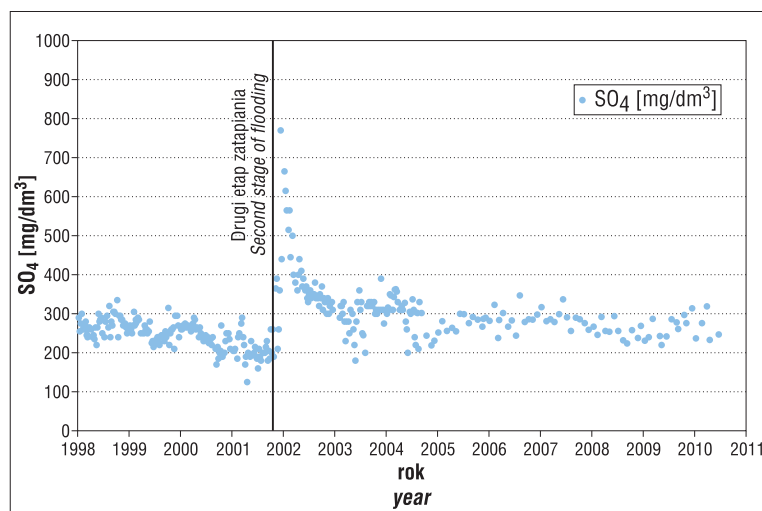
Przy udziale bakterii następuje utlenianie żelaza dwuwartościowego do trójwartościowego, a następnie skomplikowany proces redukcji tego żelaza do formy dwuwartościowej. Zachodzą następujące reakcje (Singer & Stumm, *op. cit.*):



Podobne reakcje zachodzą w przypadku wietrzenia innych minerałów siarczkowych obecnych w złożu, tzn. sfalerytu i galeny. W wyniku każdej z tych reakcji wzrasta stężenie jonów wodorowych, co oznacza spadek odczynu pH, a więc wzrost kwasowości wody. Znacząco wzrasta również stężenie siarczanów, a w związku ze znacznie większą mobilnością metali w kwaśnym środowisku rośnie także ich koncentracja. Skały węglanowe otaczające omawiane złoża Zn-Pb posiadają zdolność buforowania, czyli neutralizacji kwaśnych roztworów. W środowisku dolomitów, w których występują złoża rud cynku i ołowiu w rejonie trzebińsko-chrzanowskim, proces buforowania przebiega według następującej reakcji (Fernandez-Rubio, 1986):



¹ AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; agata.kasprzak@gmail.com; motyka@agh.edu.pl.



Ryc. 1. Zmiany stężeń siarczanów w wodach szybu „Włodzimierz”, w trakcie drugiego etapu zatapiania kopalni „Trzebieńka”

Fig. 1. Sulphate concentration changes in groundwater in “Włodzimierz” shaft, during second stage of the “Trzebieńka” mine flooding

Rozpuszczalność produktów wietrzenia siarczków (hydroksy siarczanów) jest bardzo duża. Wg Lide’a (2001) rozpuszczalność gipsu jest równa $2,05 \text{ g/dm}^3$, siarczanu magnezu 357 g/dm^3 , a siarczanu żelaza 295 g/dm^3 . Przy zatapianiu wyrobisk górniczych, w których występują hydroksy siarczany, bardzo łatwo przechodzą one do roztworu wodnego, znacznie podnosząc stężenie siarczanów magnezu, wapnia, a także żelaza. Nierzadko w wodzie bogatej w rozpuszczone produkty wietrzenia siarczków, mimo zdolności skał otaczających do buforowania kwaśnych roztworów, występują wysokie stężenia metali.

W kopalni „Trzebieńka” wyraźna tendencja wzrostu stężenia siarczanów w wodach dołowych, pompowanych na powierzchnię szybem „Włodzimierz”, uwidoczniła się w połowie lat 80. XX w., kiedy zmieniono sposób likwidacji wyrobisk poeksploatacyjnych z zawałowego na podsadzkowy (ryc. 1). Stężenia siarczanów, pierwotnie oscylujące wokół wartości około 100 mg/dm^3 , zaczęły wówczas wyraźnie wzrastać, okresowo przekraczając wartość 250 mg/dm^3 – normatywną dla wód pitnych. Było to spowodowane przede wszystkim rozpuszczaniem produktów wietrzenia siarczków przez wody podsadzkowe, które wspólnie z naturalnymi wodami kopalnianymi były pompowane szybem „Włodzimierz” na powierzchnię terenu.

MONITORING JAKOŚCI WÓD PO ROZPOCZĘCIU CAŁKOWITEGO ZATAPIANIA KOPALNI „TRZEBIONKA”

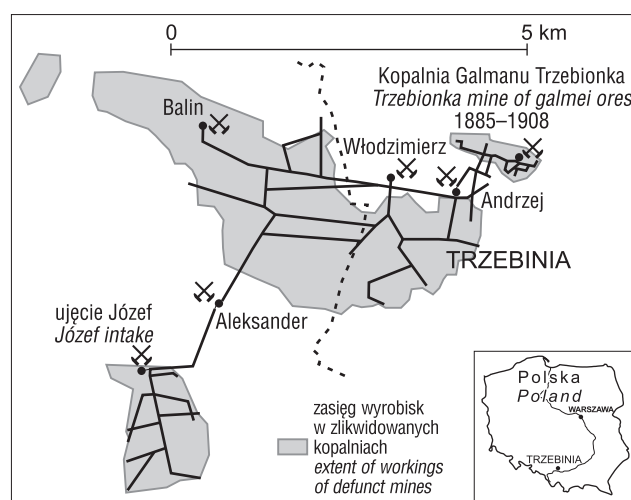
Monitorowanie jakości wód w piętrze triasowym rozpoczęto w styczniu 2011 r., tj. około 5 miesięcy po wyłączeniu systemu odwadniania kopalni „Trzebieńka”. Nadzór nad monitoringiem sprawuje zespół z Pracowni Badań Środowiskowych i Gospodarki Odpadami w Instytucie Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk w Krakowie. Systematycznie są pobierane próbki wody do badań z szybu „Włodzimierz”, a okresowo z szybów „Andrzej” i „Balin” (ryc. 2). Częściowe wyniki badań jakości wody zostały opublikowane w pracy Kłojzy-Karczmarczyk i in. (2013).

Zgodnie z wynikami zamieszczonymi w cytowanej pracy, stężenie siarczanów w próbkach wody pobieranej z szybu „Włodzimierz” początkowo (01.–04.2011 r.) mieściło się w przedziale $70\text{--}90 \text{ mg/dm}^3$, po czym wzrosło do maksymalnej zanotowanej wartości 325 mg/dm^3 (10.2012 r.), a następnie zmniejszyło się i zaczęło fluktuować w przedziale $130\text{--}300 \text{ mg/dm}^3$ (ryc. 3). Charakterystyczne jest to, że stężenie siarczanów nie wykazywało żadnej tendencji w czasie, a od końca kwietnia do końca czerwca 2013 r. stężenie SO_4 mieściło się w przedziale $130\text{--}175 \text{ mg/dm}^3$ z wyraźną tendencją malejącą.

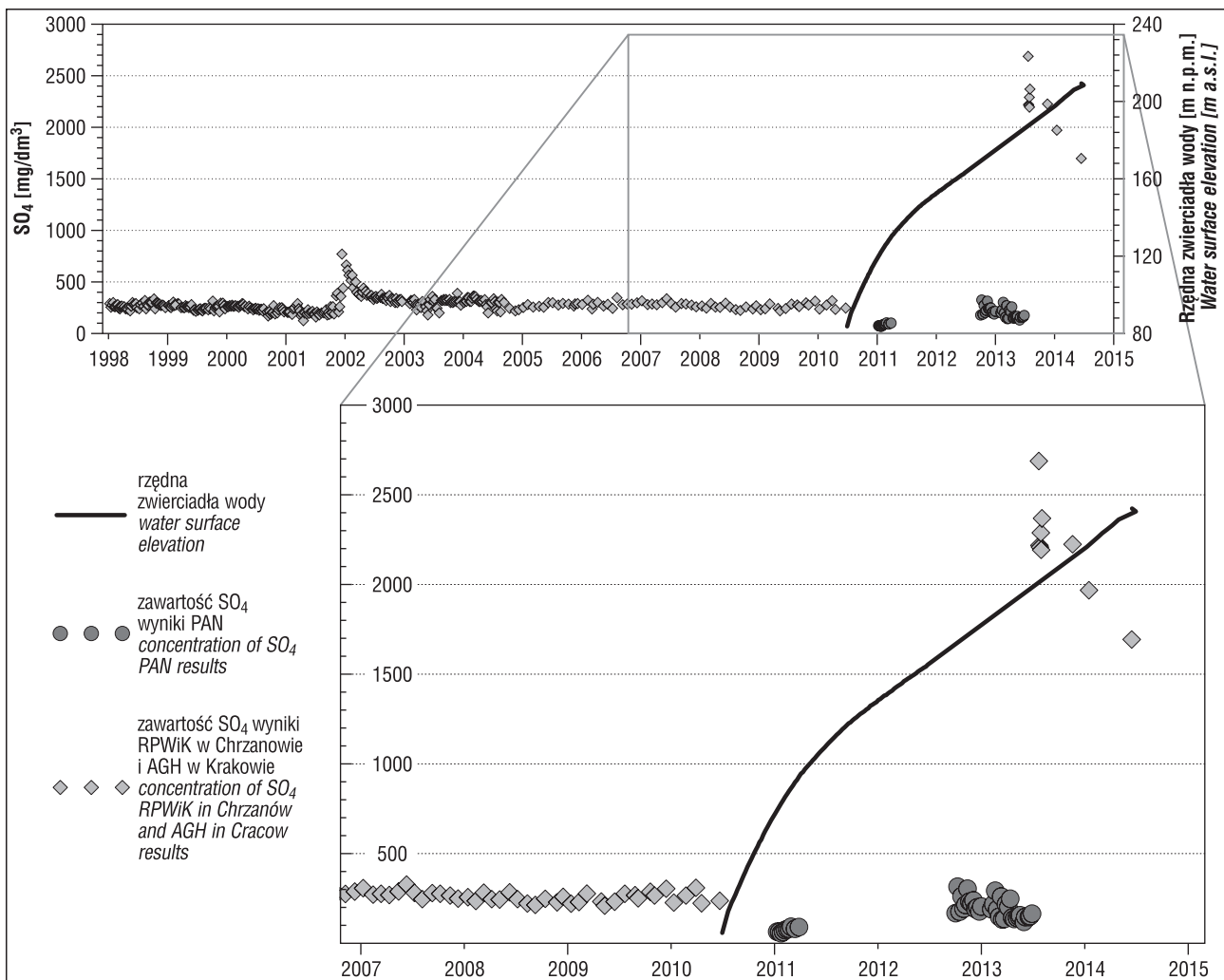
METODYKA BADAŃ

W związku z optymistycznymi wynikami monitoringu jakości wody z szybu „Włodzimierz” Rejonowe Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji Sp. z o.o. (RPWiK) w Chrzanowie wykonało pierwsze pompowanie, którego celem było potwierdzenie dotychczasowych wyników badań monitoringowych i określenie przydatności wody na potrzeby zaopatrzenia ludności. Pompowanie rozpoczęło 22.07.2013 r. z wydajnością ok. $320 \text{ m}^3/\text{d}$. Przez kolejne 8 dni wydajność wynosiła od ok. 520 do ok. $610 \text{ m}^3/\text{d}$, w trakcie pobrano 6 próbek wody. Następnie, wykonane przez RPWiK w Chrzanowie, odbyło się 18.11.2013 r., w trakcie pompowania pobrano dwie próbki wody. W terenie zmierzono przewodność elektrolityczną właściwą (PEW), odczyn pH oraz określono mętność, zapach i smak. W laboratorium Pracowni Badania Wody w Chrzanowie wykonano analizy twardości ogólnej, zasadowości ogólnej, a także stężeń siarczanów, chlorków, żelaza i manganu. Od lipca 2013 r. systematycznie pobierano próbki wody z szybu „Włodzimierz” – co ok. trzy miesiące, oraz z ujęcia „Józef” – raz w miesiącu.

W dniu 15.01.2014 r. pobrano próbki wody z szybu „Włodzimierz”, ujęcia „Józef”. Analizy składu chemicznego tych wód wykonano w laboratorium Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej AGH w Krakowie. Oznaczano,



Ryc. 2. Wyrobiska kopalń rud Zn-Pb w rejonie trzebieńsko-chrzanowskim (na podstawie http://www.chrzanow.pl/files/11_03.jpg)
Fig. 2. Zn-Pb mine workings in the Chrzanów region (based on http://www.chrzanow.pl/files/11_03.jpg)



Ryc. 3. Wykres zmienności stężeń siarczanów na tle poziomu zwierciadła wody dla ujęcia „Włodzimierz”

Fig. 3. Sulphate concentration changes in groundwater from the “Włodzimierz” shaft with water surface elevation

przy użyciu spektrometru emisyjnego z plazmą wzbudzoną indukcyjnie ICP OES Optima 7300DV, stężenia siarki ogólnej (S), wapnia (Ca), magnezu (Mg), sodu (Na), potasu (K), żelaza (Fe), strontu (Sr), baru (Ba) oraz krzemionki kolooidalnej (SiO_2). Zawartość siarki ogólnej przeliczano na stężenie siarczanów. Pozostałe mikroskładniki oznaczano, używając spektrometru masowego ICP MS, firmy Perkin-Elmer.

WYNIKI I DISKUSJA

Już pierwsze wyniki analiz wód wypompowanych przez RPWiK w Chrzanowie w szybie „Włodzimierz” dowiodły słuszności prognoz zmian właściwości fizyczno-chemicznych wód podziemnych po zatopieniu kopalni „Trzebionka”, opracowanych przez zespół J. Motyki (Kowalczyk i in., 2000; Czop i in., 2005). Przewodność elektrolityczna właściwa (PEW) w badanych próbkach wody mieściła się w przedziale 3290–3460 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Odczyn pH był właściwie wyrównany, w pierwszej próbce wody – równy 7, a w pozostałych 6,9, czyli był obojętny lub słabo kwaśny. Stężenia jonu siarczanowego (SO_4) mieściły się w granicach 2195–2690 mg/dm^3 , chlorków 27–28 mg/dm^3 , żelaza 12,4–17,8 mg/dm^3 , a manganu 3,95–5,2 mg/dm^3 . Zatem woda pompowana z szybu „Włodzimierz” nie nad-

je się do zaopatrzenia ludności, co zostało ocenione w świetle Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 20.04.2010 r. (Dz.U. 2010 nr 72 poz. 466) w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Zgodnie z tym Rozporządzeniem PEW nie może przekraczać 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$, siarczany (SO_4) 250 mg/dm^3 , żelazo (Fe) 0,2 mg/dm^3 , a mangan (Mn) 0,05 mg/dm^3 .

Drugie pompowanie zostało wykonane 18.11.2013 r. Odczyn pH był równy 6,9, przewodność elektrolityczna właściwa (PEW) wynosiła 3090 $\mu\text{S}/\text{cm}$, stężenie siarczanów (SO_4) – 1969 mg/dm^3 (I próbka) i 2226 mg/dm^3 (II próbka), chlorków (Cl) – 31,3 mg/dm^3 (I próbka), żelaza – 7,1 (I próbka) i 14,1 mg/dm^3 (II próbka), cynku – 26,6 i 31,0 mg/dm^3 (II próbka), manganu – 7,05 (I próbka) i 4,65 mg/dm^3 (II próbka), natomiast kadmu 0,0207 (I próbka) i 0,0023 mg/dm^3 (II próbka). Wynik tego pompowania potwierdził, że woda z szybu „Włodzimierz” nie spełnia normatywow dla wód pitnych określonych w cytowanym wyżej Rozporządzeniu Ministra Zdrowia.

Wyniki analizy składu chemicznego próbki wody pobranej z szybu „Włodzimierz” i przebadanej w laboratorium Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej AGH w Krakowie, potwierdziły wcześniejsze rezultaty. Przewodność elektrolityczna właściwa (PEW) wynosiła 2880 $\mu\text{S}/\text{cm}$, odczyn pH był równy 6,98. Stężenie siarcza-

Tab. 1. Zawartość głównych składników mineralnych w wodach pobranych dnia 15.01.2014 r.**Table 1.** Major ion concentrations in groundwater sampled in 15.01.2014

Miejsce poboru Place	pH	PEW [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	[mg/dm^3]							
			TDS	Ca	Mg	Na	K	HCO ₃	SO ₄	Cl
Ujęcie „Józef”	6,97	1147	966,6	162,6	67,27	14,16	2,31	376,1	355,4	23,57
Szyb „Włodzimierz”	6,98	2980	2 852	396,7	282,4	24,64	14,04	391,7	1824,7	24,28

Tab. 2. Zawartość mikroelementów w wodach pobranych 15.01.2014 r.**Table 2.** Microelements concentrations in groundwater sampled in 15.01.2014

Miejsce poboru Place	[mg/dm^3]									
	Fe	Mn	Zn	Pb	Ni	Co	As	Tl	Se	Cd
Ujęcie „Józef”	0,231	0,307	2,469	0,00661	0,0199	0,00654	0,00166	0,000872	0,0257	0,00131
Szyb „Włodzimierz”	0,941	5,218	19,42	<0,0001	0,0291	0,0122	0,00165	0,00153	0,00125	0,000746

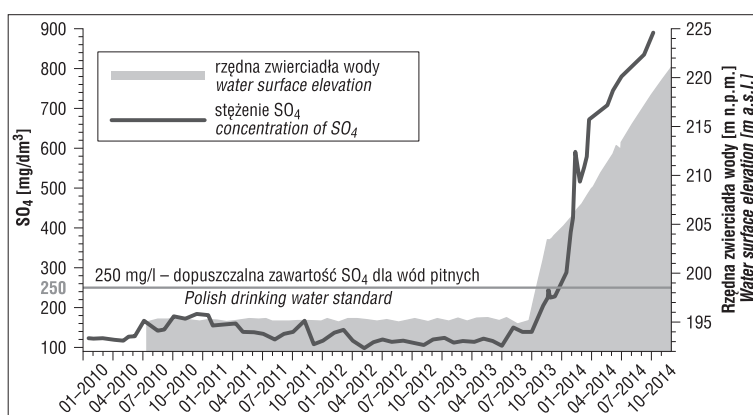
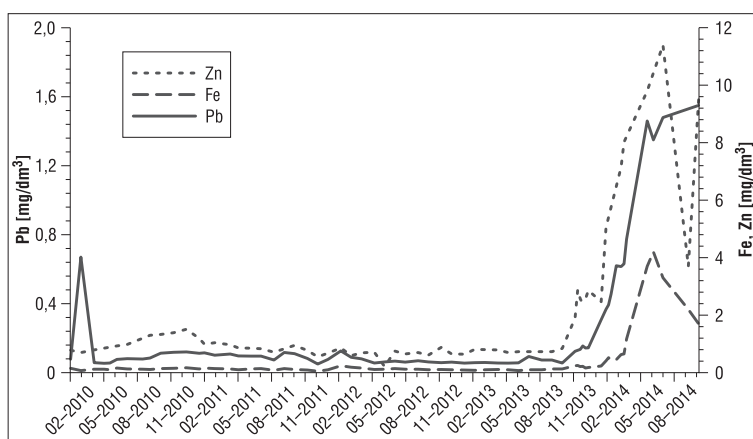
nów, podobnie jak w poprzednich badaniach, znacznie przekroczyła normy dla wód pitnych, osiągając stężenie 1825 mg/dm^3 . Stężenie cynku było równe 19,42 mg/dm^3 , a manganu 5,22 mg/dm^3 (tab. 1, 2).

Obecnie obserwuje się powolny spadek siarczanów w wodzie szybu „Włodzimierz” (ryc. 3), jednak proces samooczyszczania się wody przebiega bardzo wolno i trudno obecnie oszacować czas potrzebny na osiągnięcie aktualnych normatywów dla wód pitnych.

Duże rozbieżności w wynikach badań monitoringowych jakości wody w szybie „Włodzimierz” i badań prowadzonych podczas kontrolnego pompowania w lipcu i sierpniu 2013 r. oraz w styczniu 2014 r. można wytłumaczyć odmiennym sposobem pobierania próbek wody. W przypadku badań monitoringowych sposób pobierania próbek nie został podany w raportach, niemniej jednak autorzy cytowanej wcześniej publikacji (Kłojzy-Karczmarczyk i in., 2013) wyrażają wątpliwości odnośnie do wartości wyników analiz próbek wody, pobieranych z szybu „Włodzimierz”, na podstawie których przeprowadzili swoje analizy (ryc. 3).

Zatapanie kopalni „Trzebionka” wpłynęło negatywnie na jakość wody w ujęciu „Józef”. Do września 2010 r. stężenie siarczanów w wodzie z tego ujęcia najczęściej mieściło się w przedziale 100–150 mg/dm^3 . W lipcu 2010 r. stężenie jonu SO_4^{2-} przekroczyło chwilowo 160 mg/dm^3 , w okresie od października 2010 r. do stycznia 2011 r. zmieniało się w granicach od 170 do 185 mg/dm^3 , a do października 2013 r. wróciło do wcześniejszego zakresu wartości. Od listopada 2013 r. obserwuje się znaczący wzrost koncentracji jonu SO_4^{2-} w wodzie z tego ujęcia (ryc. 4).

Koncentracja tego jonu zaczęła szybko rosnąć do wartości ponad 200 mg/dm^3 i do końca 2014 r. osiągnęła wartość 890 mg/dm^3 (ryc. 4). Wraz ze wzrostem stężenia siarczanów w badanych wodach wzrosły zawartości metali, tj. żelaza, manganu, cynku, i pod koniec 2014 r. wynosiły odpowiednio 3,3, 1,5 i 9,5 mg/dm^3 (ryc. 5). W tym przypadku przyczyną wzrostu stężenia siarczanów oraz

**Ryc. 4.** Wykres zmienności stężeń siarczanów na tle poziomu zwierciadła wody w ujęciu „Józef”**Fig. 4.** Sulphate concentration changes in groundwater from the “Józef” intake with water surface elevation**Ryc. 5.** Stężenia wybranych metali w wodzie ujęcia „Józef”**Fig. 5.** Concentrations of selected metals in groundwater of the “Józef” intake

metali był wznios zwierciadła wody i zatapanie coraz większej kubatury górotworu, w którym znajdują się łatwo rozpuszczalne produkty wietrzenia siarczków metali, głównie gips, heksahydrat, epsomit i melanteryt (ryc. 4). W związku z tym dalsza degradacja jakości wody w ujęciu „Józef” jest wysoce prawdopodobna i będzie długotrwała. W chwili obecnej, ze względu na złą jakość wody, ujęcie zostało wyłączone z eksploatacji przez RPWiK w Chrzanowie.

PODSUMOWANIE

W związku z odbudową zwierciadła wody podziemnej w triasowym piętrze wodonośnym nastąpiło, zgodnie z przewidywaniami, znaczne pogorszenie się jakości wody. Potwierdziły to badania zarówno wykonane przez RPWiK w Chrzanowie, jak i przez laboratorium Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej AGH w Krakowie. Z obserwacji składu chemicznego wód szybu „Włodzimierz” wynika, że stężenie głównego wskaźnika zanieczyszczenia wody, tzn. jonu SO_4 , powoli, ale systematycznie spada, jednak proces samooczyszczania się wód będzie najprawdopodobniej długotrwały, rzędu kilkudziesięciu lat. Obecnie obserwuje się wzrost stężenia siarczanów oraz wybranych metali w wodach ujęcia „Józef”. Jakość wód jest na tyle zła, że podjęto decyzję o wyłączeniu ujęcia z eksploatacji. Przewiduje się dalszą degradację tych wód. Aktualnie poziom wody w szybie „Włodzimierz” jest niższy niż w ujęciu „Józef”, ale powoli poziomy te wyrównują się. Jeśli rzędna poziomu wody w ujęciu „Józef” będzie niższa, nastąpi migracja wód zdegradowanych, bogatych w siarczany i metale w kierunku ujęcia, co spotęguje degradację jakości wody.

Praca powstała przy wsparciu finansowym ze środków na działalność statutową AGH w Krakowie (WGGiOŚ, 11.11.140.026).

LITERATURA

- FERNANDEZ-RUBIO R. 1986 – Abandono de minas – impacto hidrológico. Univ. Politec. De Madrid. Catedra de Hidrogeologia: 267.
- CZOP M., MOTYKA J. & SZUWARZYŃSKI M. 2005 – Groundwater pollution resulting from the flooding of the “Trzebieńka” Zn-Pb mine (Chrzanów ore district Poland). [W:] López-Geta J.A. (red.), Water, mining and environment. IGME, Madrid: 637–650.
- KŁOJZY-KARCZMARCZYK B., KRYZA A., KUREK T. & MAZUREK J. 2013 – Analiza zmian składu chemicznego wód piętra triasowego w początkowej fazie zatapiania kopalni „Trzebieńka”. Biul. Państw. Inst. Geol., 456/1: 281–285.
- KOWALCZYK A., MOTYKA J. & SZUWARZYŃSKI M. 2000 – Groundwater contamination as a potential result of closing down of the Trzebieńka mine, Southern Poland. [W:] Proceedings of the VII IMWA Congress “Mine water and the environment”, Katowice–Ustroń: 299–308.
- LIDE D.R. 2001 – CRC Handbook of chemistry and physics, 82nd Ed. 2001–2002, CRC Press, Boca Raton, s. 2664.
- SINGER P.C. & STUMM W. 1970 – Acid mine drainage: the rate-determining step. Science, 167: 1121–1123.
- SZUWARZYŃSKI M. 2003 – Rejon chrzanowski. [W:] Wilk Z. & Bocheńska T. (red.), Hydrogeologia polskich złóż kopalni i problemy wodne górnictwa, 2. Wyd. AGH, Kraków: 316–381.
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi Dz.U. z 2010 r. Nr 72, poz. 466.