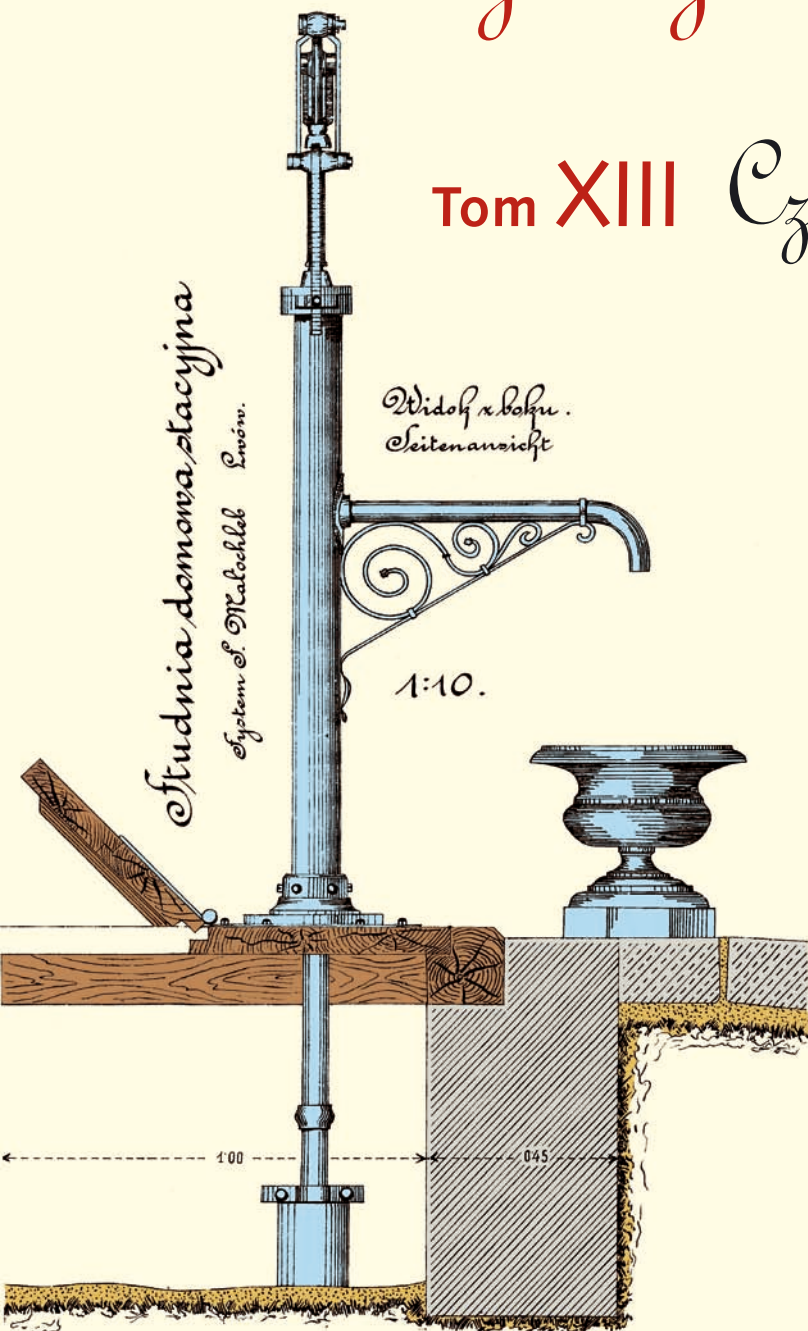


Współczesne problemy hydrogeologii

Tom XIII Część 2.



Copyright © Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH, Kraków 2007



Wydanie publikacji zostało sfinansowane przez
Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska
i Gospodarki Wodnej

Recenzenci:

Jadwiga Szczepańska
Wojciech Ciężkowski
Józef Górski
Andrzej Kowalczyk
Ewa Krogulec
Grzegorz Malina
Jerzy Małecki
Marek Marciniak
Jacek Motyka
Marek Nawalany
Jan Przybyłek
Andrzej Rózkowski
Andrzej Sadurski
Andrzej Szczepański
Stanisław Staško
Stanisław Witczak
Andrzej Zuber

Redakcja: Andrzej Szczepański, Ewa Kmiecik, Anna Żurek

Teksty artykułów w częściach 2. i 3. zostały wydrukowane z wersji elektronicznej dostarczonej przez Autorów, metodą bezpośredniej reprodukcji (*camera ready*)

Projekt okładki i stron tytułowych: Andrzej Tomaszewski

Na okładce: fragment projektu studni miejskiej we Lwowie z 1906 roku
— ze zbiorów prof. **Antoniego S. Kleczkowskiego** (1922–2006)

Korekta: Zespół

Skład komputerowy systemem $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$: pre $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ t, www.pretext.com.pl

Druk: ROMA-POL, www.romapol.pl

ISBN-13 978-83-88927-16-4

Konrad Miotliński, Andrzej Kowalczyk

**Obecność niklu w wodach podziemnych jako
wynik zmian położenia zwierciadła wody**

**The Presence of Nickel in Groundwater as a Result
of Groundwater Level Fluctuations**

Słowa kluczowe

wody podziemne, nikiel, sorpcja, procesy utleniania i redukcji, tlenki manganu

Key words

groundwater, nickel, sorption, redox processes, manganese oxides

Abstract

The processes that control the nickel concentration in groundwater in relation to water level fluctuations have been studied in a well field of a sandy aquifer. Groundwater has been abstracted here extensively for many years. Groundwater abstraction caused the long-lasting lowering of water table, which favored the possible an oxidation of Ni-containing pyrite above groundwater level. Subsequently, in unsaturated zone nickel was adsorbed by freshly precipitated manganese oxides. Since 1994 upward movement of water level is being observed, which caused the flushing of manganese oxides by groundwater. The iron, which commonly occurs in groundwater reduces manganese oxides and thereby releases the large amounts of nickel to the groundwater.

Wprowadzenie

Nikiel jest mikroskładnikiem należącym do grupy żelazowców. Choć jest niezbędny do życia dla organizmów żywych, to w wyższych stężeniach jest toksyczny, powodując alergie i nowotwory u ludzi (Witczak, Adamczyk, 1995; Holm, Christensen, 1997). Z tego względu Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) limituje jego stężenie w wodach przeznaczonych do picia do wartości 0,02 mg/L. Stężenia znacznie przekraczające wartość normatywną są typowe dla kwaśnych wód kopalnianych (Stollenwerk, 1994), podczas gdy koncentracje rzędu od 0,05 do kilku mg/L obserwowane są ostatnio w wodach ujęć wód podziemnych Danii (Larsen, Postma, 1997; Kjøller i in., 2004), Holandii (Broers, 2004) oraz Polski (Kowalczyk i in., 2002).

Pochodzenie niklu w wodach podziemnych wiązane jest zarówno ze źródłami geogenicznymi (utlenianie pirytu oraz wietrzenie minerałów grupy serpentynu), jak i antropogenicznymi (przemysł metalurgiczny, elektroniczny i naftowy oraz ścieki komunalne) (Holm, Christensen, 1997).

Z uwagi na fakt, że nikiel jest pierwiastkiem sulfofilnym, piryt (FeS_2) jako jeden z najbardziej powszechnych siarczków w środowisku wód podziemnych może być jego podstawowym źródłem. Zawartość niklu w pirycie pochodzenia sedymentacyjnego wynosi najczęściej do 2×10^{-5} do 6×10^{-2} mola niklu na mol pirytu (Huerta-Diaz, Morse, 1992). Uwolnienie niklu znajdującego się w pirycie powodowane jest utlenieniem pirytu przez tlen, azotany lub żelazo trójwartościowe (Appelo, Postma, 2005).

W środowisku wodnym, zwłaszcza przy wartościach pH większych od 6,5, nikiel może być łatwo sorbowany przez tlenki metali, głównie żelaza i manganu, minerały ilaste, materię organiczną oraz kalcyt (Appelo, Postma, 2005). W przypadku obniżenia wartości pH wody, co może być skutkiem nasilającego się procesu utleniania pirytu lub infiltracji kwaśnych wód opadowych, może dochodzić do desorpcji niklu (Stollenwerk, 1994; Kjøller, 2001; Kjøller i in., 2004). W przypadku, gdy nikiel jest sorbowany przez tlenki i wodorotlenki manganu, jego wtórna mobilizacja jest najczęściej wynikiem redukcyjnego rozpuszczania tych minerałów, np. przez żelazo dwuwartościowe (Postma, Appelo, 2000; Kay i in., 2001).

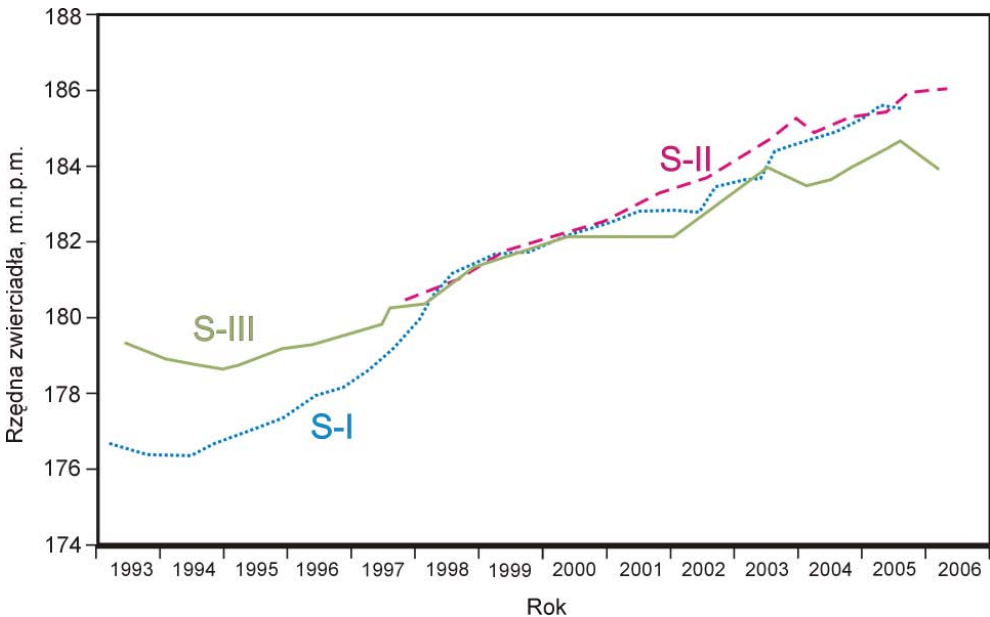
Zamierzeniem autorów niniejszej pracy jest przybliżenie procesów mobilizacji niklu w wodach podziemnych na przykładzie ujęcia Bogumińska, położonego w obrębie kopalnej doliny w rejonie Raciborza. Woda podziemna, eksploatowana na tym obszarze od ponad stu lat, charakteryzuje się dynamicznymi zmianami składu chemicznego. Od 2000 roku w niektórych studniach obserwuje się stały i niekontrolowany wzrost stężeń niklu, związany z odbudową zwierciadła wody podziemnej.

Charakterystyka obszaru badań

W profilu hydrogeologicznym rejonu Raciborza znaczenie użytkowe mają poziomy wodonośne plejstocenu i sarmatu. Główny poziom wodonośny, wypełniający kopalną

dolinę, tworzy najczęściej jedną, sporadycznie dwie połączone hydraulicznie warstwy wodonośne. Budują go piaski i żwiry eoplejstocenu i mezoplejstocenu o miąższości od kilku do 40 metrów. Zwierciadło wody ma charakter lekko napięty, jedynie w strefie osiowej doliny ma charakter swobodny, co spowodowane jest pracą studni. Poziom wodonośny jest izolowany od powierzchni warstwą osadów pylasto-gliniastych o miąższości od kilku do kilkunastu metrów (Sitek i in., 2007).

Poziom wodonośny kopalnej doliny jest intensywnie eksploatowany od końca XIX wieku, co spowodowało powstanie rozległego leja depresji. Od początku lat 90. ubiegłego wieku następuje podnoszenie się zwierciadła wody podziemnej (rys. 1) wywołane zmniejszającym się zapotrzebowaniem na wodę oraz zwiększonym zasilaniem z opadów w porównaniu z latami 80. ubiegłego wieku. W roku 1994 (najniższe notowane stany wód) rzędne zwierciadła wody na ujęciu Bogumińska wynosiły od 176 do 179 metrów n.p.m., natomiast pod koniec roku 2006 wahały się w zakresie 184-185 metrów n.p.m. W roku 1997 w Raciborzu miała miejsce katastrofalna powódź. Ujęcie wody podziemnej nie było w owym czasie zatopione, a badania modelowe potwierdzają infiltrację wód rzecznych do zbiornika wód podziemnych (Sitek i in., 2007).



Rysunek 1. Rzędna zwierciadła statycznego na ujęciu Bogumińska w latach 1993-2006. Symbolami S-I, S-II i S-III oznaczono numerację studni

Figure 1. Groundwater table elevation in the Bogumińska well field in 1993-2006. Symbols S-I, S-II and S-III refer to the sampling wells

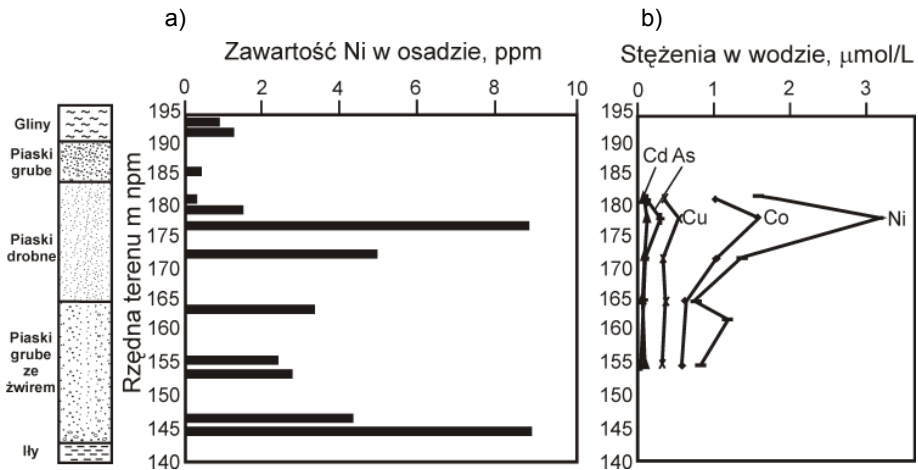
Metodyka badań

Strefowe opróbowanie wód i skał prowadzono w dniach 23-25 sierpnia 2005 roku, podczas wierceń studni metodą mechaniczną, udarową. Podczas wierceń nie wprowadzano wody obcej. Wodę pobierano za pomocą próbnika wykonanego z tworzywa sztucznego wyposażonego w zawór kulowy.

Próby wody podziemnej do badań laboratoryjnych były pobierane z zachowaniem procedur monitoringowych (Witczak, Adamczyk, 1995). Składniki główne wód podziemnych oznaczane były z użyciem standardowych procedur. Nikiel oznaczano z wykorzystaniem AAS. Badania petrograficzne i mineralogiczne osadów prowadzone były zgodnie z ogólnie przyjętymi normami (Malicka, 2006).

Wyniki

Do połowy lat 90. skład chemiczny wody podziemnej eksploatowanej przez ujęcie Bogumińska był stabilny (Kowalczyk i in., 2002). Jedynie okresowo notowano ponadnormatywne stężenia żelaza i manganu. Od roku 1997 obserwuje się znaczne zmiany stężeń poszczególnych makroskładników, a szczególności zwiększający się udział siarczanów kosztem wodorowęglanów. Spośród dominujących kationów zwraca uwagę wzrost stężeń sodu oraz żelaza. Od roku 2000, w niektórych studniach obserwuje się również nienotowane wcześniej stężenia manganu, sięgające 0,92 mg/L oraz niklu wynoszące do 0,14 mg/L (badany od połowy lat 90.).

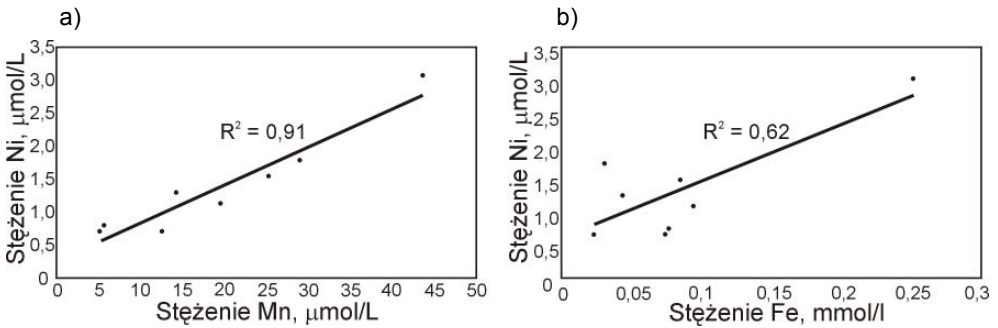


Rysunek 2. Profil litologiczny otworu badawczego wraz z wykresami zawartości niklu w osadach (a) i stężeń mikroskładników w wodzie podziemnej (b) w profilu pionowym

Figure 2. Geological profile and the diagrams of nickel content in the sediments (a) and dissolved trace metals concentrations in groundwater (b) in the depth profile

Analiza mineralogiczna skał wskazuje, że piryt w formie poliframboidalnej jest podstawowym siarczkiem występującym w osadach. Z analizy zawartości niklu w osadach w profilu pionowym (rys. 2a) wynika, że więcej tego pierwiastka występuje w strefie saturacji, aniżeli w strefie aeracji. Dla innych profili wiertniczych zależność ta jest mniej wyraźna. Na większych głębokościach (poniżej rzędnej 175 metrów n.p.m.) nikiel występuje prawie wyłącznie w podstawieniach w pirycie, natomiast na mniejszych głębokościach (do 175 metrów n.p.m.) udział procentowy niklu w pirycie zmniejsza się i średnio wynosi 52% (od 6 do 100%) dla populacji 5 prób.

Opróbowanie wód w profilu pionowym wskazuje na wzrost stężenia niklu i innych metali na głębokości 3,5-4 m poniżej zwierciadła wód podziemnych (rys. 2b). Prawidłowość ta nie jest zgodna z zmianą wartości pH wody podziemnej. Dla strefy bezpośrednio poniżej zwierciadła wody (182 m n.p.m.) wartość pH wynosi 6,27-6,5, podczas gdy na rzędnych 177,5 metra (gdzie obserwujemy najwyższe stężenia metali) odczyn wynosi 6,9 i pozostaje mniej więcej stały aż do spągu warstwy wodonośnej. Obserwuje się natomiast wyraźną korelację stężeń niklu względem stężeń manganu, podczas gdy korelacja względem żelaza już nie jest tak wyraźna (rys. 3).



Rysunek 3. Stężenia niklu w funkcji stężeń manganu (a) i żelaza (b) w wodzie podziemnej

Figure 3. Nickel concentration versus manganese (a) and iron (b) in groundwater

Interpretacja wyników i dyskusja

Duże zawartości niklu w pirycie występującym w osadach plejstocenijskich kopalnej doliny okolic Raciborza, przy braku potencjalnych ognisk zanieczyszczeń antropogenicznych, wskazują, że podstawowym (i pierwotnym) źródłem tego pierwiastka jest właśnie ten minerał. Zawartości niklu w minerałach frakcji ciężkiej badanych osadów zawierają się w zakresie wartości dokumentowanych przez innych badaczy (Huerta-Diaz, Morse, 1992; Larsen, Postma, 1997).

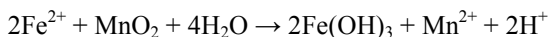
Intensywna eksploatacja wód powoduje, że piryt, który pierwotnie znajdował się w strefie saturacji, zostaje odsłonięty i wyeksponowany na bezpośrednią reakcję z tlenem atmosferycznym w strefie aeracji. W takiej sytuacji minerał ten staje się niestabilny i podlega utlenianiu (m.in. Langmuir, 1997; Appelo, Postma, 2005). Skutkiem tego woda podziemna wzbogaca się w siarczany, żelazo oraz metale, które znajdowały się pierwotnie w pirycie, m.in. mangan i nikiel. Ponieważ do strefy aeracji dostęp tlenu jest stały, okoliczność ta sprzyja wytrącaniu się tlenków metali, w pierwszej kolejności manganu, a potem żelaza (Postma, 1985).

Wytrącone tlenki manganu i żelaza są silnymi adsorbentami dla niklu, co tłumaczy brak tego metalu w wodzie na tym etapie kształtowania się składu chemicznego wód podziemnych. Nikiel, podobnie jak większość metali, podlega procesom kompleksowania powierzchniowego na fazach stałych. Proces ten powoduje, że stężenie metalu w roztworze ściśle zależy od wartości pH wód podziemnych i generalnie rośnie wraz ze spadkiem odczynu, co spowodowane jest powstawaniem silnego ładunku ujemnego na powierzchni sorbenta (Appelo, Postma, 2005).

Choć na badanym obszarze nikiel z pewnością wiązany jest przez mieszaninę faz nieorganicznych (tlenki metali) i organicznych, należy zastanowić się, która z faz jest w podstawowym stopniu odpowiedzialna za jego desorpcję. W naszych rozważaniach bierzemy pod uwagę sorpcję na tlenkach żelaza i manganu zakładając, że ów proces na innych fazach może mieć jedynie marginalne znaczenie.

Prezentowane w literaturze badania sorpcji niklu na syntetycznych tlenkach żelaza (np. Dzombak, Morel, 1990; Stumm, Morgan, 1996) wskazują, że przy spadku wartości pH z 7 na 6,3 może nastąpić mobilizacja około 60% zaadsorbowanego metalu. Wielu badaczy (Christensen i in., 1996; Langmuir, 1997; Kjøller, 2001; Appelo i Postma, 2005) zwraca również uwagę, że właściwości naturalnych tlenków żelaza różnią się dość znacznie od tlenków wytworzonych w laboratorium i ogólnie sorpcja niklu na naturalnych tlenkach żelaza jest silniejsza, aniżeli na syntetycznych. Na przykład dla piasków drobnoziarnistych zawierających mieszaninę tlenków żelaza mobilizacja niklu nastąpiła dopiero przy pH różnym około 4,7 (Kjøller, 2001).

Tlenki manganu charakteryzują się niższym punktem zerowym pH aniżeli tlenki żelaza (Langmuir, 1997), co skutkuje tym, że desorpcja metali spowodowana zakwaszeniem mogłaby następować przy jeszcze niższej wartości pH roztworu. Jednoczesne pojawienie się manganu i niklu w wodzie pochodzące z analizowanego ujęcia oraz wyraźna korelacja stężeń tych związków w roztworze (rys. 3) wskazuje, że procesem odpowiedzialnym za mobilizację niklu jest redukcyjne rozpuszczanie tlenków manganu. Proces redukcji birnesytu, czy piroluzytu przez reakcję z żelazem dwuwartościowym może być opisany równaniem:



Czynnikiem, który może wywołać kontakt tlenków manganu z żelazem rozpuszczonym w wodzie jest zawodnienie wcześniej wytrąconych w strefie aeracji tlenków manganu, spowodowane odbudową zwierciadła wody.

Nie zawsze jednak korelacja stężeń manganu względem niklu musi być tak wyraźna, jak w badanym przypadku. Badania kolumnowe dowiodły bowiem, że w systemie przepływu wód opóźnienie manganu pochodzącego z redukcji birnesytu (MnO_2) może być 3-krotnie większe względem manganu powstałego z manganitu ($MnOOH$) (Postma, Appelo, 2000). Trudno jest również wykluczyć możliwość wtórnej adsorpcji niklu przez tlenki żelaza obecne w osadzie.

Wnioski

Procesy, które determinują obecność niklu w wodach podziemnych badane były na przykładzie ujęcia położonego w kopalnej dolinie w rejonie Raciborza. Intensywna eksploatacja wód podziemnych ma miejsce tutaj od końca XIX wieku. Mechanizmy kontrolujące stężenie niklu można podsumować następująco:

- Pierwotnym źródłem niklu jest piryt znajdujący się w warstwie wodonośnej.
- Utlenianie pirytu, wywołane długotrwałym obniżeniem zwierciadła wody, spowodowało uwolnienie niklu, który w warunkach utleniających uległ sorpcji na fazie stałej, głównie na świeżo wytrąconych tlenkach manganu i żelaza w strefie aeracji.
- Odbudowa zwierciadła wody od roku 1994 spowodowała zawodnienie tlenków manganu zawierających nikiel. Reakcja żelaza (2+) rozpuszczonego w wodzie z tlenkami manganu powoduje redukcję tlenków manganu i uwolnienie z nich niklu. W wyniku reakcji woda wzbogaca się w mangan i nikiel.

Podziękowania

Autorzy pragną złożyć szczególne podziękowania dla Prof. Dieke Postmy za inspirujące dyskusje. Dziękujemy również Prof. Łukaszowi Karwowskiemu za konsultację oraz pomoc w przeprowadzeniu badań mineralogicznych osadów oraz Panu Bernardowi Janoszowi – Prezesowi Zarządu ZWiK w Raciborzu za zasygnalizowanie problemu i umożliwienie przeprowadzenia badań chemicznych wody.

Literatura

- Appelo C.A.J., Postma D., 2005: *Geochemistry, groundwater and pollution*, Wyd. 2, Rotterdam, Balkema, ISBN 0415364280.
- Broers H.P., 2004: *Nitrate reduction and pyrite oxidation in the Netherlands*. IAH Selected Papers, No 5, Rotterdam, Balkema, ISBN 9058096645.
- Christensen T.H., Lehmann N., Jackson T., Holm P., 1996: *Cadmium and nickel distribution coefficients for sandy aquifer material*, Journal of Contaminant Hydrology, 24, 75-84.

- Dzombak D.A., Morel F.M.M., 1990: *Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide*. Wyd. 1, Nowy Jork, Wiley & Sons. ISBN 9780471637318.
- Holm P.E., Christensen T.H., 1997: *Behaviour of heavy metals in soils and groundwater*. Skrypt. Duński Uniwersytet Techniczny, Lyngby.
- Huerta-Diaz M.A., Morse J.W., 1992: *Pyritization of trace metals in anoxic sediments*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 56, 2681-2702.
- Larsen F., Postma D., 1997: *Nickel mobilization in a groundwater well field: Release by pyrite oxidation and desorption from manganese oxides*. *Env. Science and Technology*, 31, 2589-2595.
- Langmuir D., 1997: *Aqueous environmental geochemistry*. Wyd. 1, Upper Saddle River. Prentice-Hall, ISBN 0023674121.
- Kay J.T., Conklin M.H., Fuller C.C., O'Day P.A., 2001: *Processes of nickel and cobalt uptake by a manganese oxide forming sediment in Pinal Creek, Globe Mining District, Arizona*. *Env. Science and Technology*, 35, 24, 1-7.
- Kowalczyk A., Miotliński K., Wojtal G., 2002: *Ekspertyza hydrogeologiczna określająca perspektywy eksploatacji wody ujęciem Bogumińska w Raciborzu*. *Arch. ZBU Intergeo. Sosnowiec*. 68 stron.
- Kjøller C., 2001: *Nickel mobilization in response to groundwater acidification*. Praca doktorska. Duński Uniwersytet Techniczny, Lyngby. 139 stron.
- Kjøller C. Postma D., Larsen F., 2004: *Groundwater acidification and the mobilization of trace metals in a sandy aquifer*. *Env. Science and Technology*, 38, 2829-2935.
- Malicka K., 2006: *Analiza siarczków żelaza z kopalnej doliny Odry koło Raciborza a ich wpływ na chemizm wód podziemnych*. Praca magisterska. Uniwersytet Śląski. 60 stron.
- Postma D., 1985: *Concentration of Mn and separation from Fe in sediments. I. Kinetics and stoichiometry of the reaction between birnesite and dissolved Fe(II) at 10 °C*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 49, 1023-1033.
- Postma D., Appelo C.A.J., 2000: *Reduction of Mn-oxides by ferrous iron in a flow system. Column experiment and reactive transport modeling*. *Geochim. et Cosmochimica Acta*. 64, 1237-1247.
- Sitek S., Miotliński K., Kowalczyk A., 2007: *Model hydrogeologiczny fragmentu zlewni Odry w rejonie Raciborza*. [W:] *Współczesne Problemy Hydrogeologii*, Kraków-Krynica, 2007.
- Stollenwerk K.G., 1994: *Geochemical interactions between constituents in acidic groundwater and alluvium in an aquifer near Globe, Arizona*. *Applied Geochemistry*, 9, 353-369.
- Stumm W., Morgan J.J., 1996: *Aquatic chemistry. Chemical equilibria and rates in natural waters*. Wyd. 3, Nowy Jork, John Wiley & Sons, ISBN 047151184.
- Witeczak S., Adamczyk A., 1995: *Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania*. Tom 2. PIOŚ. Warszawa.