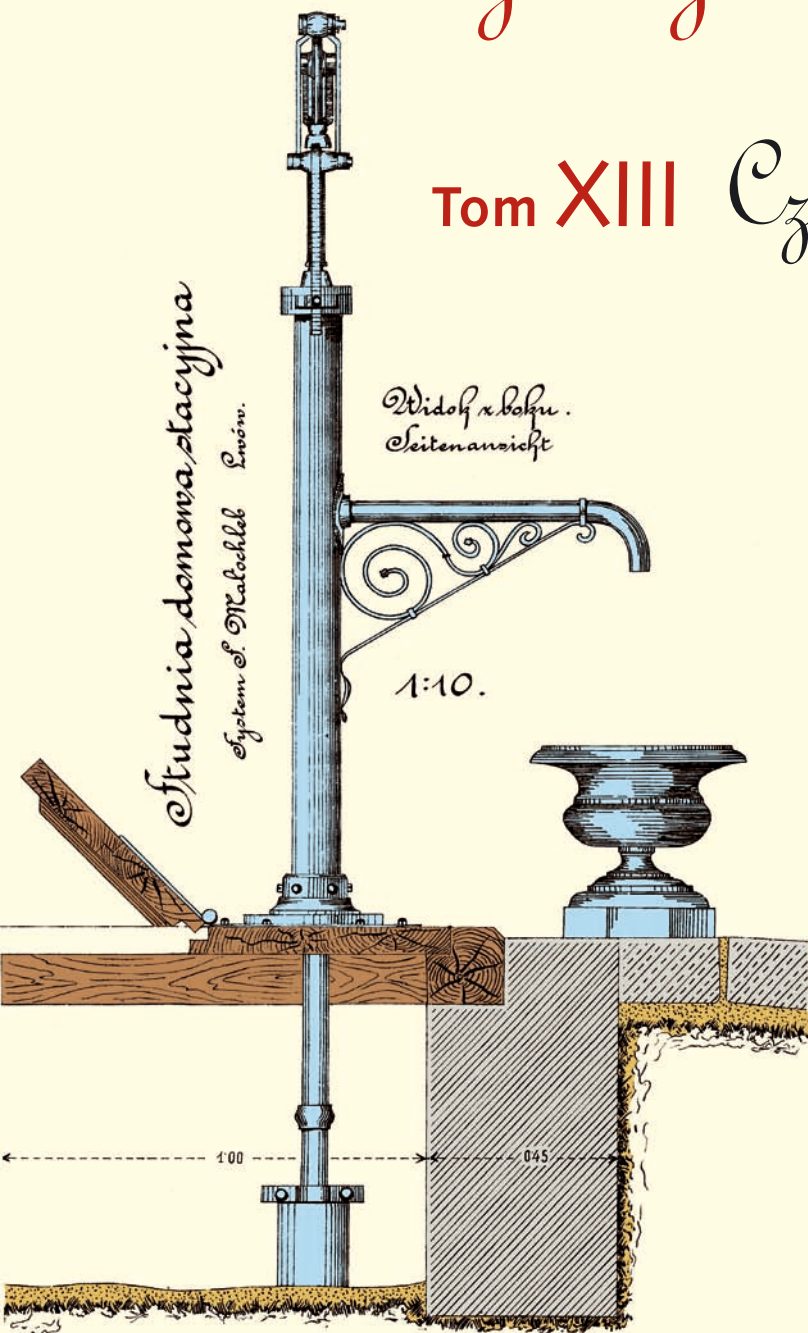


Współczesne problemy hydrogeologii

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

Mariusz Czop, Jacek Motyka,
Barbara Syposz-Łuczak, Marek Szuwarzyński

**Wymywalność siarczanów i wybranych
pierwiastków z rudonośnych skał triasowych
z kopalni „Trzebionka”**

**Evaluation of the Leaching Behaviour of the
Sulphate and Selected Elements from Ore-Bearing
Triassic Rocks from “Trzebionka” Zn-Pb Mine (South
Poland)**

- Słowa kluczowe** dynamiczny test wymywalności, skały triasowe, rudy cynku i ołowiu, siarczany, pierwiastki śladowe, kopalnia Trzebionka
- Key words** up-flow column leaching test, Triassic rocks, Zn-Pb ore, sulphate, trace elements, Trzebionka mine
- Abstract** Zn-Pb mining in the Chrzanow region is going to the final stage of existence — a liquidation. It is evident that flooding of the Trzebionka mine will have significant influence on the groundwater quality, especially on the MGB 452 “Chrzanow”. This influence is connected with dissolution of secondary sulphate minerals, which are located in Triassic rocks. The dynamic extraction test, which was made on rock sample from “Trzebionka” mine, gave the information about behaviour of sulphate and trace elements in contact with water.

Wprowadzenie

Górnictwo rud cynku i ołowiu w rejonie chrzanowskim nieuchronnie zbliża się do ostatniego etapu swojego funkcjonowania, czyli likwidacji. Podejmowanie działań związanych z definitywnym zatopieniem ostatniej czynnej kopalni „Trzebionka”, uzależnione jest przede wszystkim od względów ekonomicznych i eksploatacyjnych. W związku z wyjątkową koniunkturą na rynku surowców metalicznych, likwidacja wspomnianego zakładu górniczego została przesunięta na 2008 rok.

Głównym problemem, jaki zaistnieje w trakcie likwidacji kopalni „Trzebionka” będzie nieuchronne zanieczyszczenie wód podziemnych w obrębie znacznej części triasowego GZWP nr 452 Chrzanów. O skali tego problemu świadczyć może podniesienie się zawartości siarczanów i metali ciężkich w wodach kierowanych do Stacji Uzdatniania Wód RPWiK w Trzebini w połowie lat 90. XX wieku oraz na przełomie 2000/2001 roku, kiedy to miało miejsce zatopienie jedynie niewielkiej części wyrobisk kopalni „Trzebionka” (odpowiednio 200 tys. m³ poniżej +60 m n.p.m. oraz 1,6 mln m³ poniżej 81 m n.p.m.). W 1997 roku zarejestrowano najwyższe (od początku istnienia kopalni) stężenie siarczanów w wodach zbiorczych wynoszące ponad 400 mg/dm³. Po osiągnięciu wartości maksymalnej, zawartość tego składnika w wodzie podziemnej zaczęła dosyć szybko obniżać się. Proces ten trwał do 2001 roku, kiedy to stężenie siarczanów powróciło do poziomu normatywu dla wód pitnych tj. 250 mg/dm³, zaczęto wówczas realizację kolejnego etap zatapiania. Podczas drugiej fazy likwidacji maksymalne stężenie siarczanów było już znacznie wyższe i osiągnęło wielkość 925 mg/dm³. Po upływie 6 miesięcy od zatopienia wyrobisk zlokalizowanych poniżej poziomu +81 m, ilość siarczanów spadła do poziomu 420 mg/dm³, by w kolejnym półroczu osiągnąć wartość 360 mg/dm³ (Czop i in., 2001, 2003). Aktualnie stężenie siarczanów w wodach z kopalni „Trzebionka” oscyluje w granicach 330-380 mg/dm³.

Wzrost zawartości siarczanów jak również metali ciężkich w wodach zatapiających lej depresji i wyrobiska kopalni „Trzebionka”, związany jest z przechodzeniem do roztworu wtórnych minerałów siarczanowych, powstałych w procesie wietrzenia siarczków żelaza - pirytu i markasytu, powszechnie towarzyszących złożom rud metali, węgla kamiennego i brunatnego. Minerale wietrzeniowe występują w formie nacieków i skupień na ociosach wyrobiska podziemnych kopalni „Trzebionka”, główna ich masa jest jednakże rozproszona w obrębie odwodnionego górotworu triasowego.

W niniejszej pracy zaprezentowano wyniki dynamicznego testu wymywalności przeprowadzonego dla próby triasowych skał rudonośnych z kopalni „Trzebionka”. Wykonane badania pozwalają na ocenę ładunku zanieczyszczeń zgromadzonych w obrębie badanych skał oraz tempa jego uwalniania do wód podziemnych. Czynniki te mają kluczowe znaczenie dla sformułowania wiarygodnej prognozy zmian jakości wód podziemnych w GZWP nr 452 Chrzanów po zatopieniu kopalni „Trzebionka”.

Metodyka badań wymywalności

Badania tempa przechodzenia do roztworu siarczanów i pierwiastków śladowych zgromadzonych w skałach triasowych z kopalni „Trzebieńka” zostały przeprowadzone w oparciu o procedurę dynamicznego, kolumnowego testu wymywalności z przepływem (*ang. up-flow column leaching test*). Został on zastosowany do wspomnianych badań z uwagi na dużą wiarygodność, potwierdzaną w licznych publikacjach w literaturze fachowej oraz narzucającą się analogię z procesem zatapiania odwodnionego wskutek drenażu górniczego górotworu (Czop i in., 2005).

Testy dynamiczne dla skał z kopalni „Trzebieńka” przeprowadzone zostały na kilkudziesięciokilogramowych makropróbkach (modelach górotworu triasowego), skomponowanych ze skał dostępnych w wyrobiskach podziemnych wspomnianego zakładu górniczego. Dla lepszego odwzorowania realnych warunków zatapiania skał triasowych, w charakterze roztworu ługującego używano wodę wodociągową, której parametry w tym stężenie jonów siarczanowych było zbliżone do „naturalnych” niezanieczyszczonych wód podziemnych z piętra triasowego w rejonie kopalni „Trzebieńka”.

Pierwszy dynamiczny test wymywalności na materiale skalnym pochodzącym z kopalni „Trzebieńka” wykonany został pod koniec 2000 r. Badaniu temu poddana została próbka dolomitów kruszconośnych o masie 25 kg, którą umieszczono w zbiorniku z PE o pojemności około 20 dm³. Zatapianie materiału skalnego przebiegało od dna kanistra do zaworu odbiorczego, umieszczonego w górnej części zbiornika. Całkowity czas trwania eksperymentu wynosił 15 dni. W tym czasie prowadzony był pomiar przewodnictwa elektrolitycznego właściwego i temperatury oraz stężenia siarczanów w powstałym eluacie. Podczas trwania całego testu pobranych zostało 38 próbek wód opuszczających instalację badawczą, które poddane zostały szczegółowej analizie składu chemicznego. Badania wymywalności nie były prowadzone w sposób ciągły gdyż instalacja badawcza była wyłączana w godzinach nocnych, dodatkowo kilkakrotnie zatrzymano przepływ wody w kanistrze na czas dłuższy niż 24 godziny. Zabiegi te miały na celu określenie wpływu procesu dyfuzji na przechodzenie zanieczyszczeń z wtórnych minerałów wietrzeniowych do przepływającej przez instalację wody (Motyka i in., 2000; Czop i in., 2001).

Drugi dynamiczny test wymywalności dla skał triasowych z kopalni „Trzebieńka” został przeprowadzony w 2006 r. na stosunkowo bardzo dużej makropróbie materiału skalnego o masie 42 kg. W doświadczeniu wykorzystano: dolomity kruszconośne (72%), luźne wypełnienia form krasowych (10%) oraz wapień gogolińskie (18%). Materiał ten umieszczony został w kolumnie PMMA (polimetakrylan metylu czyli plexi) o wymiarach: h=79 cm, ϕ =24 cm. Woda do kolumny doprowadzana była przy pomocy króćca umieszczonego na dnie kolumny, natomiast odbierana - poprzez króciec zainstalowany w przykrywie zamykającej obudowę. W celu otrzymania stałego wydatku wody kierowanej do kolumny (początkowo 3 dm³/h, później 2 dm³/h), zainstalowana została pompka perystaltyczna holenderskiej firmy Eijkelkamp (Peristaltic pump 12 VDC) (rys. 1).

Całkowity czas trwania eksperymentu wyniósł 76 dni. W tym czasie zużyto ponad 4800 dm³ wody oraz pobrano 75 prób eluatu, dla których określano odczyn pH, przewodność elektrolityczną właściwą oraz temperaturę. Szczegółowym analizom składu chemicznego poddanych zostało 26 próbek wód opuszczających instalację badawczą.



Rysunek 1. Zdjęcie instalacji badawczej wykonanej dla potrzeb dynamicznego testu wymywalności skał triasowych z kopalni „Trzebionka”

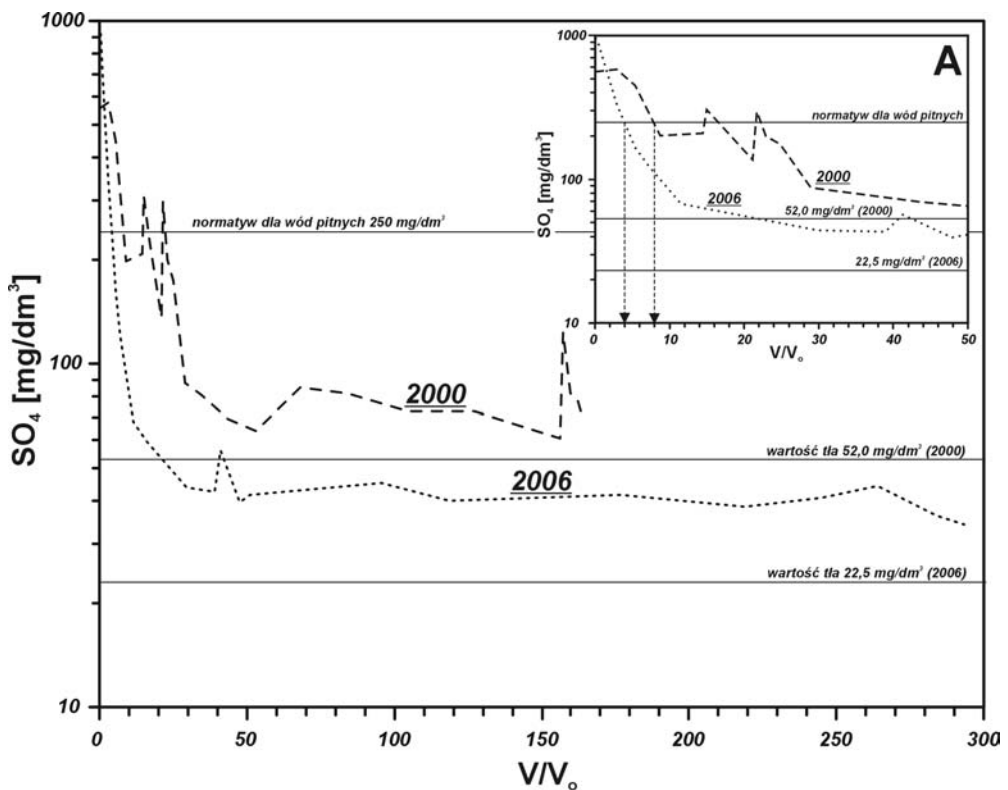
Figure 1. Picture of the equipment used for up-flow column leaching test of the Triassic rocks from „Trzebionka” mine

Wyniki badań wymywalności jonów siarczanowych

Stężenie siarczanów, zarówno podczas pierwszego jak i drugiego testu, zmieniało się dosyć szybko. Najwyższe zawartości jonu SO₄ odnotowywano w początkowym etapie testu, w pierwszej porcji eluatu opuszczającego instalację badawczą. W przypadku badań

z 2000 r., składnik ten występował na poziomie około 650 mg/dm^3 , podczas gdy w teście z 2006 r. w nieco większym stężeniu 900 mg/dm^3 (rys. 2).

W przypadku wyników z obydwu testów zwraca uwagę stosunkowo szybkie wyługowywanie siarczanów z badanego materiału skalnego w trakcie pierwszych 30 wymian wody w kolumnie badawczej (V/V_0). W kolejnej fazie testów wymywalności stężenie siarczanów występowało na stabilnym poziomie, odpowiednio $70\text{-}80 \text{ mg/dm}^3$ (2000 r.) oraz $35\text{-}45 \text{ mg/dm}^3$ (2006 r.). Poziom stabilizacji stężeń siarczanów, wykazuje wyraźną, prawie dokładnie dwukrotną różnicę. Wynika ona bezpośrednio z różnic w stężeniu jonu SO_4 w wodzie użytkowanej w charakterze roztworu ługującego (wartości tła), które w 2000 r. wynosiło 52 mg/dm^3 , zaś w 2006 r. jedynie $22,5 \text{ mg/dm}^3$.



Rysunek 2. Zmiany stężenia siarczanów w funkcji ilości wymian wody (V/V_0) w instalacji badawczej w dynamicznym teście wymywalności dla skał triasowych z kopalni „Trzebieńka”; A-powiększony fragment wykresu dla pierwszych 50 wymian wody

Figure 2. Changes of the sulphate concentrations in eluates from up-flow column test for Triassic rocks from „Trzebieńka” mine as a function of the number of the pore water removal (V/V_0); A-enlarged fragment of the sketch for the first 50 pore water volume removal

Kluczowym elementem interpretacji wyników testu kolumnowego jest ilość wymian wody w kolumnie badawczej potrzebna dla osiągnięcia przez siarczanę stężenia 250 mg/dm^3 , odpowiadającego normatywowi dla wód pitnych. Podstawowe różnice w procedurach testów wykonanych dla próbek skalnych z kopalni „Trzebieńka”, istotnie wpływają na liczbę wymian wody koniecznych do wymycia dominującej części ładunku wtórnych minerałów siarczanowych i przywrócenia wodom ich użytkowego charakteru. W przypadku testu ciągłego realizowanego ze stałym wydatkiem przepływu dla obniżenia stężenia siarczanów do poziomu poniżej 250 mg/dm^3 konieczna była 4-krotna wymiana wody w kolumnie badawczej. Z kolei test wykonywany z następującymi po sobie okresami aktywnego przepływu i jego zatrzymaniami wykazał, że w warunkach silniejszego oddziaływania procesów dyfuzji, dla obniżenia stężenia SO_4 do wartości normatywu dla wód pitnych konieczna jest minimalnie 8-krotna a maksymalnie nawet 25-krotna wymiana wody w instalacji badawczej (rys. 2A).

Wyniki otrzymane w obydwu testach dla skał triasowych z kopalni „Trzebieńka” świadczą o zdecydowanie mniejszej ilości wymywanych z nich zanieczyszczeń (wtórnych minerałów siarczanowych) w stosunku do ilości uzyskiwanych dla urobku skalnego pochodzącego z olkuskiego rejonu kopalnictwa rud cynku i ołowiu. Dla porównania stężenia siarczanów w pierwszych porcjach eluatów z przemywania skał z pochodzących z kopalń „Olkusz” i „Pomorzany” były zdecydowanie wyższe i wyniosły odpowiednio 3500 mg/dm^3 oraz 25000 mg/dm^3 (Czop i in., 2005, 2006a, 2006b).

Wyniki badań wymywalności wybranych pierwiastków śladowych

Dane dotyczące wymywalności wybranych pierwiastków śladowych pochodzą z testu kolumnowego realizowanego w 2006 r. Jak już wspomniano wcześniej w jego trakcie pobranych zostało 26 próbek wody, dla których przeprowadzono szczegółowe analizy składu chemicznego, w tym m.in. określono stężenia wybranych pierwiastków śladowych (Ag, As, B, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Tl, U i Zn).

Pod względem stężeń w eluatach z instalacji badawczej przedstawione pierwiastki śladowe podzielić można na trzy grupy (tab. 1):

- stanowiących istotne zagrożenie dla jakości wód podziemnych, z racji występowania w stężeniu przekraczającym normatywy dla wód pitnych przez cały czas trwania testu (Pb);
- stanowiących przejściowe zagrożenie dla jakości wód podziemnych, z racji występowania w stężeniu przekraczającym normatywy dla wód pitnych w początkowym etapie testu (Mn, Se i Tl);
- nie stanowiących zagrożenia dla jakości wód podziemnych, występujących na poziomie poniżej normatywów dla wód pitnych (Ag, As, B, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, U i Zn).

Tabela 1. Wartości minimalne i maksymalne pierwiastków śladowych w eluatach z kolumnowego testu wymywalności dla skał triasowych z kopalni „Trzebieńka”
Table 1. Maximum and minimum concentrations of the selected trace elements in eluates from up-flow column test for Triassic rocks from „Trzebieńka” mine

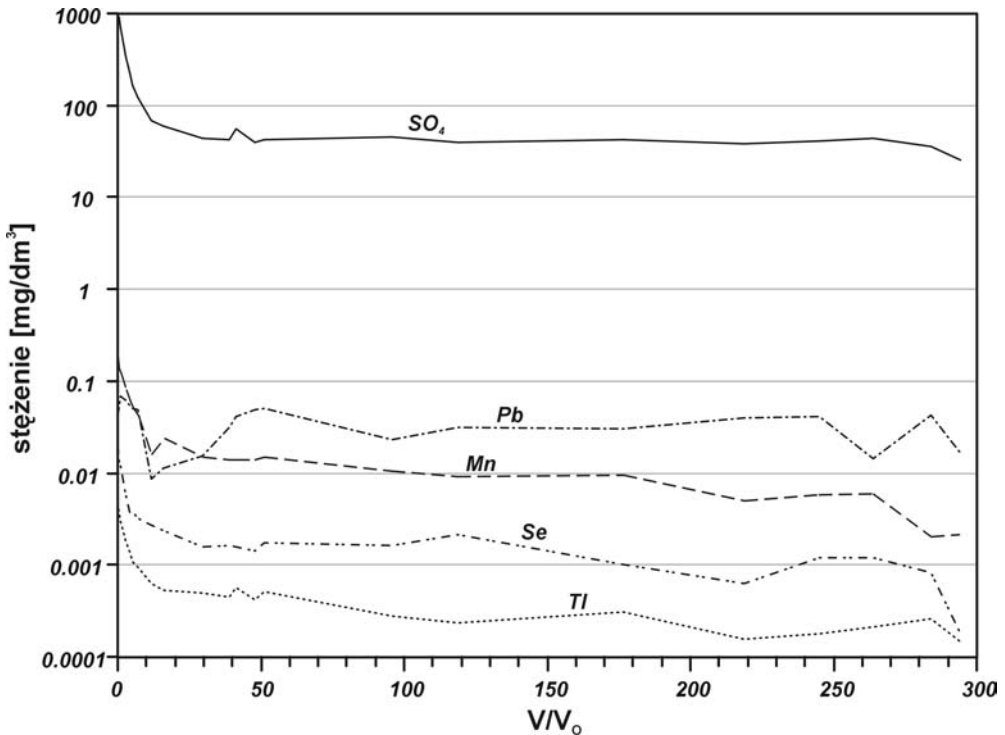
Pierwiastek	Stężenie minimalne [mg/dm ³]	Stężenie maksymalne [mg/dm ³]	Normatyw dla wód pitnych [mg/dm ³]
Pb	<u>0,0097</u>	<u>0,0680</u>	<u>0,01</u>
Mn	<u>0,0020</u>	<u>0,1830</u>	<u>0,05</u>
Se	<u>0,0005</u>	<u>0,0203</u>	<u>0,01</u>
Tl	<u>0,0002</u>	<u>0,0047</u>	<u>0,002</u>
Ag	0,0001	0,0003	0,1
As	0,0006	0,0013	0,01
B	0,0288	0,4219	1,0
Ba	0,0390	0,0720	0,7
Cd	0,0005	0,0029	0,005
Cr	0,0009	0,0066	0,05
Cu	0,0009	0,0401	2,0
Fe	0,0002	0,0420	0,2
Mo	0,0003	0,0014	0,07
Ni	0,0008	0,0064	0,02
U	0,0004	0,0050	0,015
Zn	0,0720	0,6960	3,0

Wyniki czasowych zmian stężeń wybranych pierwiastków śladowych w kolejnych porcjach wody opuszczających kolumnę wskazują, że pomimo spadku poziomu siarczanów do wartości normatywu, ze skał triasowych w stosunkowo bardzo dużych ilościach, stale uwalniany jest Pb. Zawartości tego pierwiastka w pobieranych do badań chemicznych eluatach do końca testu nie uległy w istotny sposób obniżeniu do poziomu odpowiadającemu granicznym wartościom w wodach pitnych (rys. 3).

Podsumowanie

Przeprowadzone badania doświadczalne wskazują na fakt, że rudonośne skały triasowe rejonu chrzanowskiego są mniej zasobne we wtórne minerały siarczanowe od badanego z zastosowaniem tej samej metodyki analogicznych skał z rejonu olkuskiego. Wynika to bezpośrednio ze stosunkowo niskich parametrów jakościowych złoża Zn-Pb eksploatowanego w kopalni „Trzebieńka”

Wymycie głównego ładunku siarczanów, stanowiącego zagrożenie dla jakości wód zatapiających wyrobiska i lej depresji kopalni wymagać będzie od około 4 do blisko 10 wymian wody w systemie hydrogeologicznym objętym oddziaływaniem procesów utleniania minerałów siarczkowych. Pomimo redukcji stężeń siarczanów możliwe jest, że wody podziemne zawierać będą ponadnormatywne stężenia pierwiastków śladowych (Pb).



Rysunek 3. Zmiany stężenia siarczanów i wybranych pierwiastków śladowych z grupy stanowiących zagrożenie dla jakości wody w teście wymywalności dla kopalni „Trzebionka”
Figure 3. Concentrations changes of the sulphate and trace elements potentially dangerous for water quality in leaching test for “Trzebionka” mine

Literatura:

- Czop M., Motyka J., Szuwarzyński M., 2001: *Siarczany w wodach dołowych dopływających do kopalni „Trzebionka”*. W: Mat. X Konf. Współcz. Probl. Hydrogeol., tom I, Wrocław - Krzyżowa, 291 – 299.
- Czop M., Motyka J., Szuwarzyński M., 2003: *Zmiany stężenia siarczanów w wodach dopływających do kopalni „Trzebionka” podczas pierwszego etapu zatapiania*. W: Mat. XI Konf. Współcz. Probl. Hydrogeol., cz. 2, Gdańsk – Jastrzębia Góra, 107 – 111.

- Czop M., Motyka J., Syposz-Łuczak B., 2005: *Metodyka i wstępne wyniki dynamicznego testu wymywalności dla odwodnionych skał triasowych z kopalni „Olkusz”*. W: Mat. XII Konf. Współcz. Probl. Hydrogeol., Toruń, 777 – 779.
- Czop M., Motyka J., Syposz – Łuczak B., 2006a: *Wymywalność siarczanów i wybranych pierwiastków z rudonośnych skał triasowych z kopalni „Olkusz”*. Mat. X Międz. konf. nauk. Hydrogeochemia 2006. 23 – 24 czerwca 2006, Sosnowiec – Złoty Potok. UŚ, Wydz. Nauk o Ziemi, 12 – 15.
- Czop M., Motyka J., Syposz – Łuczak B., 2006b: *Evaluation of the long-term sulphate release from dewatered Zn-Pb ore bearing Triassic rocks in the Olkusz district (S Poland)*. *Geochemica et Cosmochimica Acta*. vol. 70, issue 18 (suppl.), 123.
- Motyka J. i in., 2000: *Opracowanie prognozy zmian stosunków wodnych w zasięgu drenażu górnictwa rudnego po zatopieniu kopalni „Trzebionka”*. Fundacja „Nauka i Tradycje Górnicze”, Kraków (oprac. niepubl.).

Praca niniejsza powstała w Katedrze Górnictwa Odkrywkowego na Wydziale Górnictwa i Geoinżynierii AGH, w ramach realizacji badań statutowych nr 11.11.100.270.