

CHARAKTERYSTYKA OSADÓW WYTRĄCAJĄCYCH SIĘ Z WÓD POCHODZĄCYCH Z ZATOPIONYCH WYROBISK GÓRNICZYCH W CZĘŚCI NOWORUDZKIEJ DOLNOŚLĄSKIEGO ZAGŁĘBIA WĘGLOWEGO

THE CHARACTERISTICS OF PRECIPITATES FROM THE OUTFLOWS IN THE FLOODED MINES IN THE NOWA RUDA REGION OF THE LOWER SILESIA COAL BASIN

KRZYSZTOF CHUDY¹, JAKUB KIERCZAK¹, ANETA CHUDY²

Abstrakt. Wytrącanie się minerałów autogenicznych z wód drenujących dawne obszary działalności górniczej występuje powszechnie w okolicach Nowej Rudy na terenie byłego Dolnośląskiego Zagłębia Węglowego. Na podstawie analizy składu chemicznego próbek wody pobranych z obszaru Nowej Rudy oraz wyników badań metodami mineralogicznymi osadów wytrącających się z tych wód stwierdzono obecność słabo krystalicznych związków żelaza.

Słowa kluczowe: ferrihydryt, chemizm wód, wody kopalniane.

Abstract. Precipitation of authigenic minerals from mine waters is a common process occurring in former mining areas near Nowa Ruda town (former Lower Silesian Coal District). Chemical analyses of mine waters coupled with mineralogical characterization of sediments from the surroundings of Nowa Ruda reveal the presence of poorly crystalline Fe (oxy) hydroxides.

Key words: ferrihydrite, chemical composition of water, mine waters.

WSTĘP

Wytrącanie się minerałów autogenicznych z wód wypływających z zatopionych wyrobisk górniczych, składowisk odpadów lub osadników jest zjawiskiem bardzo powszechnym i może zachodzić w wyniku wielu procesów, z których najważniejsze to: (1) utlenianie Fe^{2+} do Fe^{3+} , (2) hydroliza Fe^{3+} i Al^{3+} (3) reakcje kwaśnych wód kopalnianych z minerałami o właściwościach buforujących lub wodami o odczynie zasadowym, (4) mieszanie się kwaśnych wód kopalnianych z wodami o odczynie obojętnym, (5) za-
tężanie wód przez odparowywanie – proces ten ma istotne

znaczenie w wytrącaniu osadów, szczególnie na obiektach wielkoobszarowych (np. osadniki; Lottermoser, 2007).

Minerały autogeniczne powstające w wyniku drenażu obszarów dawnej działalności górniczej (wyrobiska, składowiska odpadów) należą do grupy siarczanów, tlenków lub wodorotlenków i węglanów. Nie wszystkie produkty wytrącające się w wyniku drenażu kopalnianego posiadają formę krystaliczną. Bardzo powszechne jest występowanie słabo krystalicznych faz wtórnych należących przede wszystkim do minerałów z grupy tlenków i wodorotlenków

¹ Instytut Nauk Geologicznych, Uniwersytet Wrocławski, pl. M. Borna 9, 50-204 Wrocław; e-mail: krzysztof.chudy@ing.uni.wroc.pl; jakub.kierczak@ing.uni.wroc.pl

² „Terra”, pl. Solny 14/3, 50-062 Wrocław; e-mail: biuro@terra-x.pl

żelaza. Amorficzne związki Fe^{3+} powstają w początkowym etapie drenażu, charakteryzują się bardzo małymi rozmiarami (kilkadziesiąt nm) i ewoluują w kierunku faz o budowie krystalicznej, tj. hematytu (Schwertmann i in., 1999).

Dominującą grupą minerałów powstających na terenach drenowanych wyrobisk górniczych są rozpuszczalne w wodzie, uwodnione siarczany metali zawierające kation na drugim (II) stopniu utlenienia, opisane ogólnym wzorem $\text{Me}^{2+}\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. W miejscu metalu (Me^{2+}) mogą być podstawiane jony Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} (Jambor i in., 2000).

Rodzaj wytrącających się faz mineralnych zależy przede wszystkim od rodzaju wydobywanych kopalin oraz od warunków pH i redoks. W przypadku kopalni węgla kamiennego powszechnie wytrącają się minerały należące do siarczanów: żelaza, glinu, wapnia i magnezu (Bigham i in., 1996).

Rozpuszczalność minerałów powstających z wypływów wód kopalnianych jest bardzo zróżnicowana. Niektóre spośród wytrąconych związków, mogą ulegać przemianom, dzięki którym zyskują bardziej stabilną, mniej rozpuszczalną formę.

Na obszarach dawnej działalności górniczej z opisanymi wyżej procesami stykamy się na wypływach wód podziem-

nych z zatopionych wyrobisk. Uwidaczniają się one poprzez powstawanie różnego koloru (głównie pomarańczowo-brązowego) osadów znajdujących się w bezpośrednim sąsiedztwie zatopionych wyrobisk górniczych. Rozpoznanie składu chemicznego i mineralnego tych osadów nie jest możliwe na etapie badań terenowych.

Zmiany w środowisku wodnym na skutek likwidacji kopalń węgla kamiennego poprzez ich zatopienie na terenie byłego Dolnośląskiego Zagłębia Węglowego (fig. 1) zostały szczegółowo opisane w pracy Chudego (2008), w której autor scharakteryzował osady w obiektach górniczych poprzez wykorzystanie diagramów (Eh i pH) stabilności minerałów.

Celem niniejszej pracy jest identyfikacja faz mineralnych, mogących wytrącać się z wód kopalnianych w okolicach Nowej Rudy. W pierwszej kolejności wykonano pomiary podstawowych parametrów fizykochemicznych oraz wyniki analiz chemicznych wód kopalnianych. Następnie, skład fazowy osadów, znajdujących się w miejscach wypływu wód, określono na podstawie badań mineralogiczno-petrograficznych (analizy rentgenograficzne i derywatograficzne).

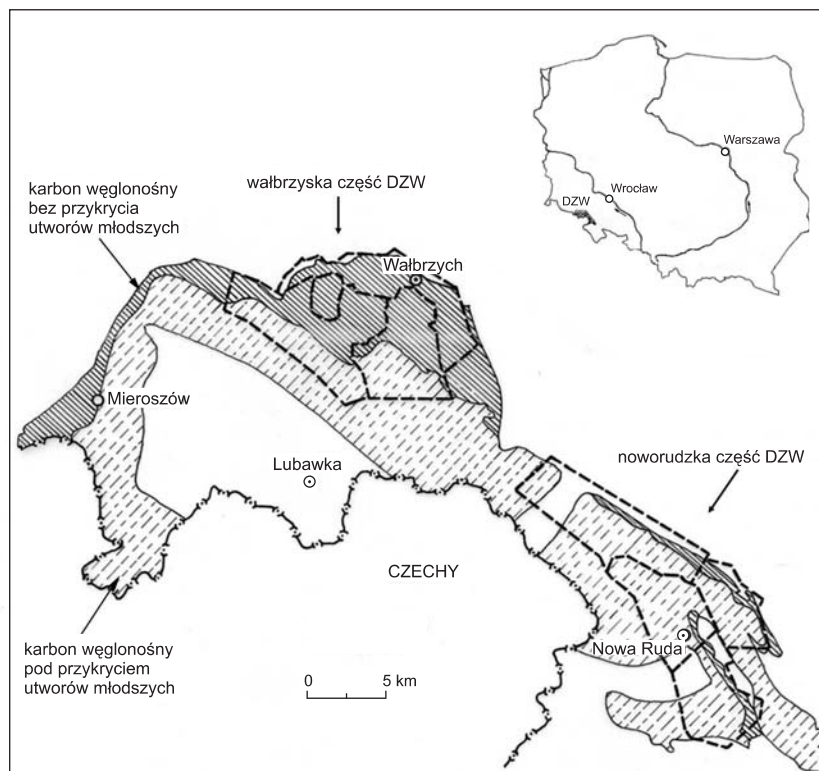


Fig. 1. Położenie obszaru badań na tle występowania utworów karbońskich

Location of the study area on Carboniferous rocks background

METODYKA BADAŃ

WODY KOPALNIANE

Podstawowe właściwości fizykochemiczne wpływów wód kopalnianych, tj.: temperatura wody, odczyn pH, przewodnictwo właściwe wody oraz zawartości tlenu rozpuszczonego w wodzie, wykonywano bezpośrednio w terenie przy użyciu wieloparametrycznego miernika elektronicznego WTW Multi 340i posiadającego kompensację temperaturą oraz elektrod SenTix 81, SenTix ORP i czujnika Tetra-Con 325. Przed każdą serią pomiarową pH-metr był kalibrowany, a błąd oznaczenia nie przekraczał 0,5%.

Próby wody do analiz chemicznych pobierano zgodnie z metodyką zalecaną przez Witczaka i Adamczyka (1995) i dostarczano do laboratorium w ciągu 24 godzin. Próby pobierano w miesiącach styczeń, kwiecień, lipiec, wrzesień, grudzień 2004 roku oraz maj i grudzień 2005 roku. Oznaczenia wykonywano w Pracowni Gruntoznawczej Zakładu Geografii Fizycznej Uniwersytetu Wrocławskiego z zastosowaniem metody adsorpcyjnej spektrofotometrii atomowej (AAS) przy użyciu urządzenia „Avanta Σ” firmy GBC.

OSADY

Skład fazowy osadów został określony przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego (SIEMENS D5005, z lampą kobaltową CoK α) w Instytucie Nauk Geologicznych Uniwersytetu Wrocławskiego. Analizy zostały wykonane metodą proszkową w zakresie od 4 do 90° 2 θ , przy kroku wynoszącym 1,2° 2 θ min⁻¹. Dodatkowo część próbek została wyprażona w temperaturze 1000°C w celu potwierdzenia obecności słabo krystalicznych związków Fe.

Identyfikacja faz występujących w osadach została również przeprowadzona metodą termiczną przy użyciu derywatoru MOM Q-1500D w Instytucie Nauk Geologicznych Uniwersytetu Wrocławskiego. Analizowana próbka (w przybliżeniu 300 mg) została zmielona do średnicy ziarn < 60 μ m i umieszczona w ceramicznym tyglu w obecności wewnętrznego standardu wykonanego z γ -Al₂O₃. Pomiar wykonano w zakresie temperatur od 25 do 960°C. Tempo ogrzewania w czasie wykonywania analizy wynosiło 10°C/min.

WYNIKI BADAŃ

CHARAKTERYSTYKA SKŁADU CHEMICZNEGO WÓD KOPALNIANYCH

Do analizy procesów wytrącania się i rozpuszczania faz mineralnych na wypływach wód z obiektów działalności górniczej wybrano pięć opisanych poniżej punktów badawczych, dla których w trakcie wcześniejszych prac zgromadzono dane na temat pH, Eh, podstawowego składu jonowego, oraz w których pobrano próby osadów do badań petrograficznych. Szczegółowa charakterystyka hydrodynamiczna i hydrogeochemiczna tych punktów zawarta jest w pracy Chudego (2008). Poniżej przedstawiono w sposób skrótowy jedynie podstawowe dane o składzie chemicznym tych wód.

Osadniki wód kopalnianych w Bożkowie (Punkt G10)

Największe składowiska skał płonych i osadniki wód kopalnianych zlokalizowano w dawnym obszarze górniczym „Słupiec” w źródłowej części zlewni Bożkowskiego Potoku. Wody wypływające z osadników są wodami 5-jonowymi typu SO₄-HCO₃-Ca-Na-Mg, o odczynie od słabo kwaśnego do słabo zasadowego i temperaturze wahającej się w granicach 5,2–19,9°C. Mineralizacja wód wynosi średnio 1332–2116 mg/dm³ (maksymalnie 4308 mg/dm³ dla grudnia 2003), na co wpływ mają m.in.: wapń (169–329 mg/dm³), sód (136–181 mg/dm³) i magnez (średnio 60–70 mg/dm³). Wśród anionów dominują siarczany (717–1104 mg/dm³) i wodoro-

węgłany (311–400 mg/dm³). Zanotowano także podwyższone względem innych opisywanych punktów koncentracje chlorków (67–109 mg/dm³). W punkcie monitoringowym widoczny jest pomarańczowo-brązowy osad.

Podtopienia przy ul. Stara Droga w Nowej Rudzie (Punkt G6)

Wody w obszarze występowania podtopień są wodami 4- lub 5-jonowymi typu SO₄-HCO₃-Ca-Mg lub SO₄-HCO₃-Ca-Mg-Na o mineralizacji w granicach 1922–2250 mg/dm³ (maksymalnie 4104 mg/dm³) i odczynie lekko kwaśnym (pH 6,3–6,5). Stwierdzono zawartości jonów siarczanowych (837–1425 mg/dm³), wodorowęglanowych (278–345 mg/dm³), wapniowych (199–462 mg/dm³) i magnezowych (49–110 mg/dm³). W wodach występuje mangan (wartości podobne jak dla punktu G7 rzędu 2–5 mg/dm³) oraz nikiel (do 0,14 mg/dm³). Na opisywanym obszarze widoczny jest osad o intensywnej pomarańczowej barwie.

Wpływ ze sztolni Ludmiła w Jugowie (Punkt G3)

Wody wypływające ze sztolni Ludmiła są wodami 5-jonowymi typu SO₄-HCO₃-Ca-Mg-Na o wyczuwalnym zapachu siarkowodoru, słabo kwaśne do słabo zasadowych i przewodnictwie w zakresie 1231 do 1414 μ S/cm. Temperatura wykazuje niewielką zmienność i oscyluje wokół 12–13°C. Wody

zawierają siarczany ($488\text{--}522\text{ mg/dm}^3$), wodorowęglany ($317\text{--}381\text{ mg/dm}^3$) i chlorki ($13,2\text{--}20,5\text{ mg/dm}^3$). Wśród kationów przeważają jony wapniowe ($112\text{--}177\text{ mg/dm}^3$), magnezowe ($44\text{--}51\text{ mg/dm}^3$) i sodowe ($44\text{--}84\text{ mg/dm}^3$). Wody wypływające tą sztolnią mają najbardziej stały skład chemiczny spośród wszystkich obserwowanych. Tu również obserwuje się występowanie osadu o jednolitej pomarańczowej barwie przechodzącej w brunatno-czerwoną.

Wpływ wód w rejonie Upadowej Pniaki (Punkt G4)

Wody wypływające w tym punkcie mają najniższą, w porównaniu do innych badanych obiektów, notowaną mineralizację wody i są wodami 4-jonowymi typu $\text{HCO}_3\text{--SO}_4\text{--Ca--Mg}$, głównie słabo zasadowymi o temperaturze $7,2\text{--}9,1^\circ\text{C}$. Wśród anionów przeważają wodorowęglany ($148\text{--}208\text{ mg/dm}^3$) nad siarczanami ($80\text{--}117\text{ mg/dm}^3$). Do głównych kationów należą jony wapniowe ($48\text{--}84\text{ mg/dm}^3$) i magnezowe ($20\text{--}27\text{ mg/dm}^3$). W okresie zimowym stwierdza się duże zawartości żelaza (ok. $11\text{--}15\text{ mg/dm}^3$), które powodują słabe zabarwienie osadów na kolor pomarańczowy.

Najniższe temperatury wody notuje się w okresie wiosennym, od maja stabilizuje się w okolicach 9°C (fig. 2).

Zanotowane wartości przewodnictwa właściwego wody wykazuje tendencję spadkową od czerwca do końca okresu zimowego. W kwietniu przewodnictwo wzrasta gwałtownie o około $40\text{--}50\text{ }\mu\text{S/cm}$ i stabilizuje się na poziomie oscylującym wokół wartości $490\text{ }\mu\text{S/cm}$. PH wykazuje zmienność w zakresie $6,5\text{--}7,8$, jednak bez widocznej korelacji sezonowej.

Wpływ sztolnią z szybu Anna (Punkt G7)

Wody wypływające sztolnią z szybu Anna są wodami 4- lub 5-jonowymi typu $\text{SO}_4\text{--HCO}_3\text{--Ca--Mg}$ lub typu $\text{SO}_4\text{--HCO}_3\text{--Mg--Ca--Na}$, o mineralizacji dochodzącej do 3874 mg/dm^3 i temperaturze w zakresie $14,2\text{--}15,3^\circ\text{C}$, o odczynie obojętnym do słabo-zasadowego. Wśród anionów dominują siarczany, których największe koncentracje (okres wiosenny) dochodzą do 2582 mg/dm^3 oraz wodorowęglany w ilościach do 1089 mg/dm^3 . Wśród kationów bardzo wysokie stężenia wykazują jony wapniowe ($120\text{--}872\text{ mg/dm}^3$), magnezowe ($204\text{--}244\text{ mg/dm}^3$) i sodowe ($130\text{--}178\text{ mg/dm}^3$). Na wypływie widoczny jest pomarańczowy osad wytrącający się na kamieniach oraz wyczuwalny lekki zapach siarkowodoru.

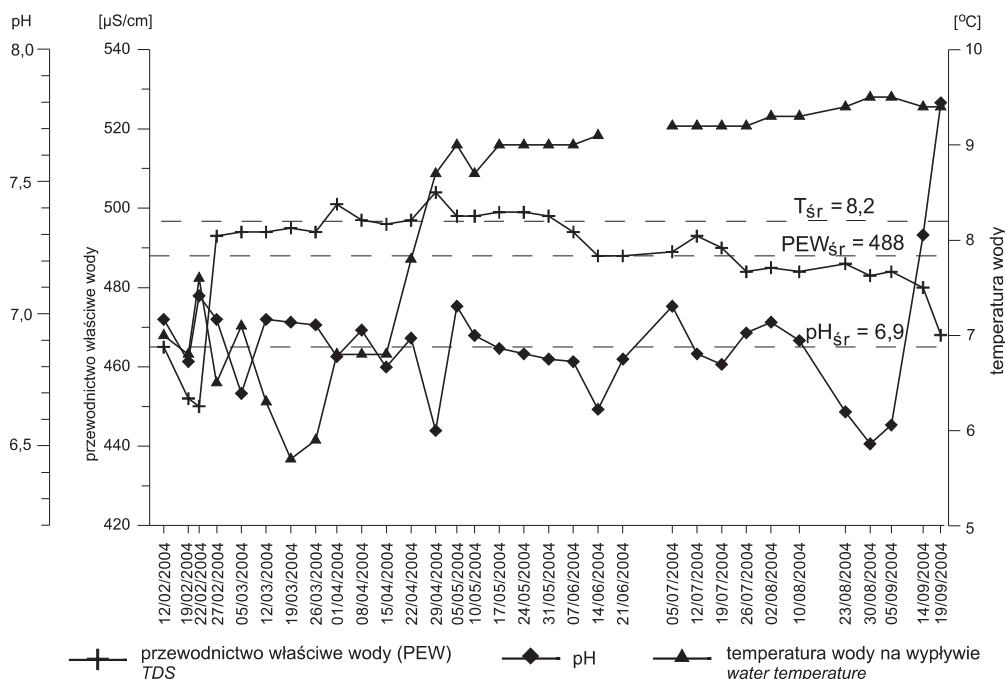


Fig. 2. Zmienność wybranych parametrów fizykochemicznych dla punktu G4 (wg Chudego, 2008)

Variability of physical and chemical parameters of water from G4 measurement point (after Chudy, 2008)

CHARAKTERYSTYKA MINERALOGICZNA OSADÓW

Punkt G10

W składzie fazowym osadów pochodzących z osadników wód kopalnianych w Bożkowie zaznacza się obecność substancji amorficznej przejawiająca się podwyższonym tłem dyfraktogramu rentgenowskiego (fig. 3). Substancja ta jest reprezentowana przez fazy z grupy słabo krystalicznych tlenków/wodorotlenków Fe (ferrihydryt). W celu potwierdzenia obecności ferrihydrytu w osadach z Bożkowa próbka została wyprażona w temperaturze 1000°C. Po wyprażeniu i wykonaniu analizy dyfraktograficznej próbki, otrzymano dyfraktogram rentgenowski hematytu (fig. 3), co wskazuje na transformację metastabilnego ferrihydrytu w hematyt. Zaobserwowana transformacja jest zjawiskiem potwierdzonym przez badania eksperymentalne przeprowadzone w warunkach laboratoryjnych (Schwertmann i in., 1999; Liu i in., 2009). Ponadto w próbce występują podrzędne ilości minerałów ilastych, reprezentowanych przez illit oraz kwarc (fig. 3).

Punkt G6

Analizy dyfraktograficzne próbek osadu pobranego z punktu G6 nie pozwoliły uzyskać jednoznacznej informacji na te-

mat ich składu mineralnego. Obraz dyfrakcyjny próbki (fig. 4A) charakteryzuje się podwyższonym tłem, co najprawdopodobniej wskazuje na obecność słabo krystalicznych związków Fe, prawdopodobnie ferrihydrytu. Ponadto na dyfraktogramie można zidentyfikować refleksy należące do illitu oraz kwarcu. W celu dokładniejszego scharakteryzowania składu fazowego osadu z punktu G6 przeprowadzono analizę termiczną. Na krzywej różnicowej (DTA) badanego osadu wyraźnie zaznacza się efekt endotemiczny związany z pochłanianiem ciepła przez próbkę w temperaturze około 115°C oraz efekt egzotermiczny związany z przejściem próbki ze stanu amorficznego w krystaliczny (fig. 4B). Oba te efekty zostały opisane przez Gautiera i innych (2006) jako charakterystyczne dla pierwotnego tzw. protoferrihydrytu. Protoferrihydryt stanowi bardzo słabo krystaliczną fazę, która w wyniku wzrostu temperatury traci wodę wolniej od bardziej krystalicznego ferrihydrytu (6-line ferrihydrytu, Eggleton, Fitzpatrick, 1988). Efekt egzotermiczny w temperaturze około 285°C jest również charakterystyczny dla protoferrihydrytu. Wraz ze wzrostem krystaliczności efekt ten przesunął się w kierunku niższych temperatur (Gautier i inni., 2006). Na podstawie przeprowadzonych analiz dyfraktograficznej i derywatograficznej można stwierdzić, iż dominującą fazą w osadzie pobranym w punkcie G6 jest protoferrihydryt.

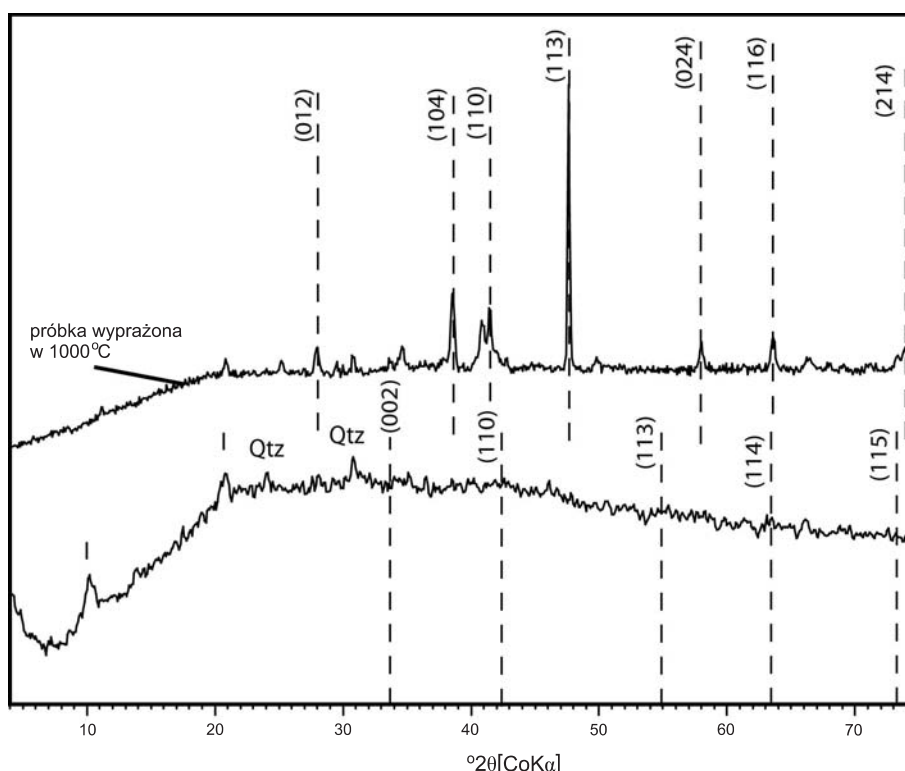


Fig. 3. Obraz dyfrakcyjny osadu z punktu G10 z zaznaczonymi płaszczyznami sieciowymi hematytu w próbce wyprażonej w 1000°C i ferrihydrytu w próbce przed wyprażeniem

X-ray powder diffraction patterns of sediments from point G10, dashed lines corresponds to the crystallographic planes of hematite in a sample heated at 1000°C and of ferrihydrite in a sample before heating

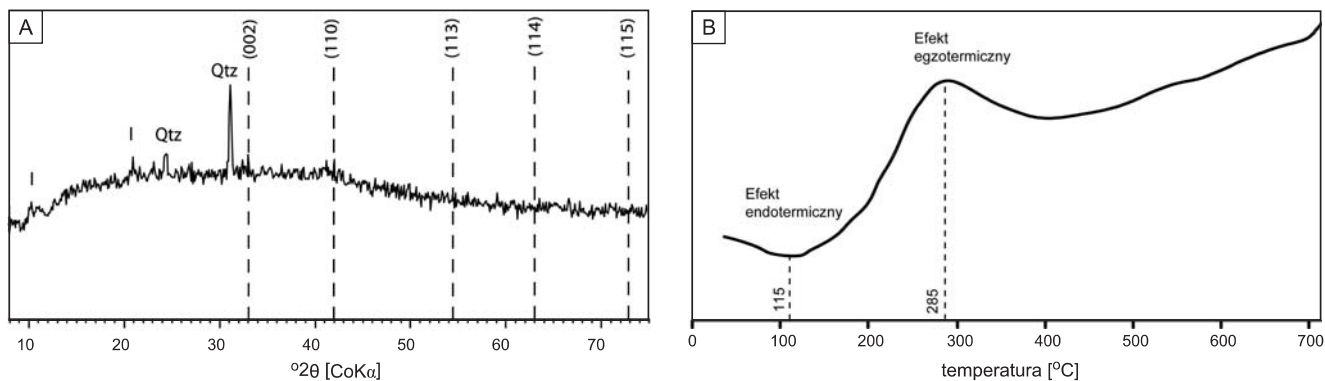


Fig. 4. Obraz dyfrakcyjny osadu z punktu G6 z zaznaczonymi płaszczyznami sieciowymi ferrihydrytu (A), krzywa różnicowa termiczna (DTA) osadu z punktu G6 (B)

X-ray powder diffraction patterns of sediments from point G6, dashed lines correspond to the crystallographic planes of ferrihydrite (A), differential thermal analysis curves of sediments from point G6, dashed lines indicate endothermic and exothermic peaks of proto-ferrihydrite (B)

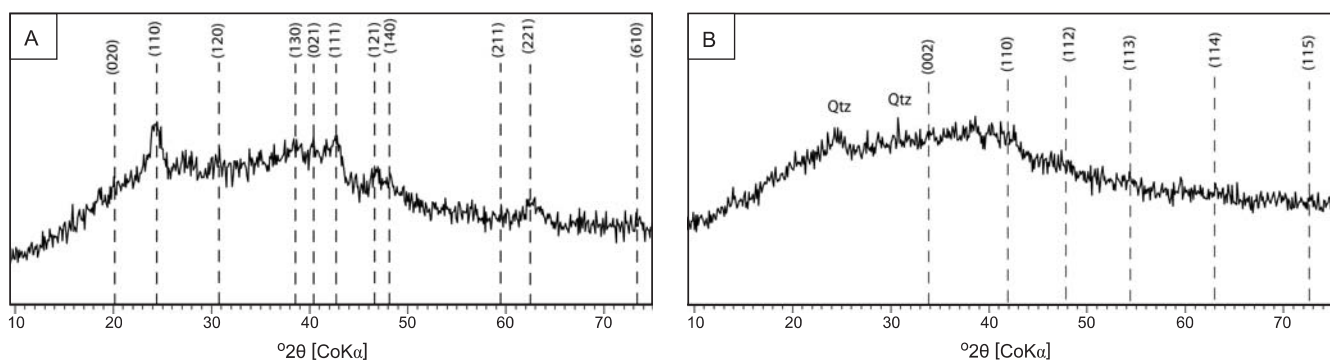


Fig. 5. Dyfraktogramy próbek osadów z punktu G3 z zaznaczonymi płaszczyznami sieciowymi goethytu (A), z punktu G7 z zaznaczonymi płaszczyznami sieciowymi ferrihydrytu (B)

X-ray powder diffraction patterns of sediments from point G3, dashed lines corresponds to the crystallographic planes of goethite (A) – point G3, and to the crystallographic planes of ferrihydrite (B) – point G7

Punkty G3, G4, G7

W składzie fazowym próbek osadów pochodzących z wpływów wód kopalnianych w punktach G3, G4 i G7 dominują słabo krystaliczne związki Fe, o czym świadczy podwyższone tło obrazów dyfrakcyjnych tych próbek (fig. 5). Ponadto w próbkach zaznacza się podrzędny udział kwarcu.

Na dyfraktogramie rentgenowskim osadu pochodzącego z punktu G3 (fig. 5A) zostały zidentyfikowane refleksy należące do goethytu (α -FeOOH), a więc fazy charakteryzującej się większą krystalicznością od związków żelaza (ferrihydrytu i protoferrihydrytu). Dominującą fazą osadów pochodzących z punktów G4 i G7 jest słabo krystaliczny ferrihydryt (fig. 5B).

DYSKUSJA WYNIKÓW

ANALIZA STOSUNKÓW MOLOWYCH JONÓW WAPNIA DO JONÓW WODOROWĘGLANOWYCH I SIARCZANOWYCH

Analizowane wody posiadają odczyn obojętny lub zbliżony do obojętnego, świadczący o zachodzących na drodze przepływu procesach buforujących. Odpowiadają za to głównie kalcyt i dolomit, które występują w skałach w postaci warstw bądź wkładek wapieni i dolomitów lub jako spoiwo skał osadowych. W rejonie Nowej Rudy wapienie i dolomity spotyka się głównie na kontakcie skał osadowych karbonu ze skałami krystalicznymi bloku sowiogórskiego. Bogate w spoiwo węglanowe są skały klastyczne karbonu i permu (Nowak, Górecka-Nowak, 1999; Dobrzyński, 2007). Informacji o procesach rozpuszczania skał węglanowych dostarczyć może analiza stosunków molowych jonów wapniowych, magnezowych, wodorowęglanowych i siarczanowych.

Punkt G10

Analizując stosunki molowe jonów Ca^{2+} względem jonów HCO_3^- stwierdzono, iż w całym okresie badawczym jony wapnia występują w przewadze względem jonów węglanowych (fig. 6, tab. 1). Największe stężenia tych jonów zanotowano w próbach pobranych w miesiącach wrzesień, styczeń, kwiecień, najmniejsze w grudniu (fig. 7).

Korelacja pomiędzy jonami Ca^{2+} i SO_4^{2-} wykazuje, że we wszystkich badanych próbach w przewadze występują jony siarczanowe. Zmiany stężeń są zbliżone do zmian w układzie Ca-HCO_3^- . W większości analizowanych prób obserwowano spadek stężenia jonów wapnia, siarczanowych i węglanowych, poza próbami z maja i grudnia 2005 roku.

Wysokie zawartości omawianych jonów mogą być związane z dopływem wód opadowych i roztopowych w miesiącach jesiennych i wiosennych. Zmniejszenie stężenia jonów wapniowych, wodorowęglanowych i siarczanowych w miesiącach letnich (maj–lipiec), a więc cieplejszych i bardziej suchych, może być związane z mniejszym rozpuszczaniem minerałów, takich jak gips czy kalcyt, gdyż rozpuszczalność tych związków, jak również dwutlenku węgla zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury.

Punkt G6

W punkcie G6 stosunki molowe Ca^{2+} do HCO_3^- (fig. 6) wskazują, że w wodach przeważają jony wapnia nad jonami węglanowymi nawet dwukrotnie. Zmianom ilościowym ulegają przede wszystkim jony wapnia, natomiast jony wodorowęglanowe wykazują tylko nieznaczne zmniejszenie koncentracji (fig. 7).

Z korelacji jonów Ca^{2+} i SO_4^{2-} wynika przewaga jonów siarczanowych (fig. 6). Zmiana ich stężenia w zależności od daty poboru przebiega analogicznie jak w przypadku korelacji Ca^{2+} i HCO_3^- , z tą różnicą, że zmniejszają się proporcjo-

nalnie zarówno jony siarczanowe, jak i jony wapnia. Podobnie jak w przypadku wód z punktu G10, duże stężenia jonów stwierdzano w miesiącach kwietniu i wrześniu. Analogicznie w miesiącach ciepłych i bardziej suchych (maj–lipiec) stężenie jonów wapniowych i siarczanowych jest mniejsze.

Punkty G3, G4 i G7

Korelacja pomiędzy jonami Ca^{2+} i HCO_3^- wykazuje, że w punktach badawczych G3 i G4 przeważają jony wodorowęglanowe nad jonami wapniowymi (fig. 6). W sztolni prowadzącej wody z szybu Anna (G7) brak jest widocznej kore-

Tabela 1

Zawartość wybranych jonów w wodach kopalnianych rejonu Nowej Rudy

Concentration of selected ions in mine water

Obiekt	Data oznaczenia	Ca^{2+}	HCO_3^-	SO_4^{2-}
		[mmol/l]		
G3	01/2004	3,2	6,2	4,6
	04/2004	4,5	5,7	5,4
	07/2004	3,8	5,7	5,1
	09/2004	3,8	5,6	5,1
	12/2004	2,7	5,2	5,0
G4	05/2005	3,8	5,2	5,4
	01/2004	1,2	2,4	0,8
	04/2004	2,1	3,1	1,2
	07/2004	1,8	3,3	1,1
	09/2004	1,5	3,4	0,9
G6	12/2004	1,2	3,0	0,9
	05/2005	1,5	3,3	0,9
	01/2004	11,5	5,5	14,8
	04/2004	10,3	5,5	12,7
	07/2004	8,9	4,9	11,5
G7	09/2004	10,1	5,6	13,0
	12/2004	4,9	4,5	9,5
	05/2005	6,5	5,3	9,6
	12/2005	4,8	2,8	9,4
	04/2004	21,8	17,8	26,9
G10	07/2004	3,0	13,4	6,8
	05/2005	10,5	15,6	15,7
	12/2005	8,6	7,7	17,9
	01/2004	7,9	6,5	11,2
G10	04/2004	7,8	5,2	10,4
	07/2004	5,9	5,1	8,9
	09/2004	8,1	5,4	11,5
	12/2004	4,2	3,8	7,4
	05/2005	6,6	4,8	11,3
	12/2005	6,6	3,0	13,5

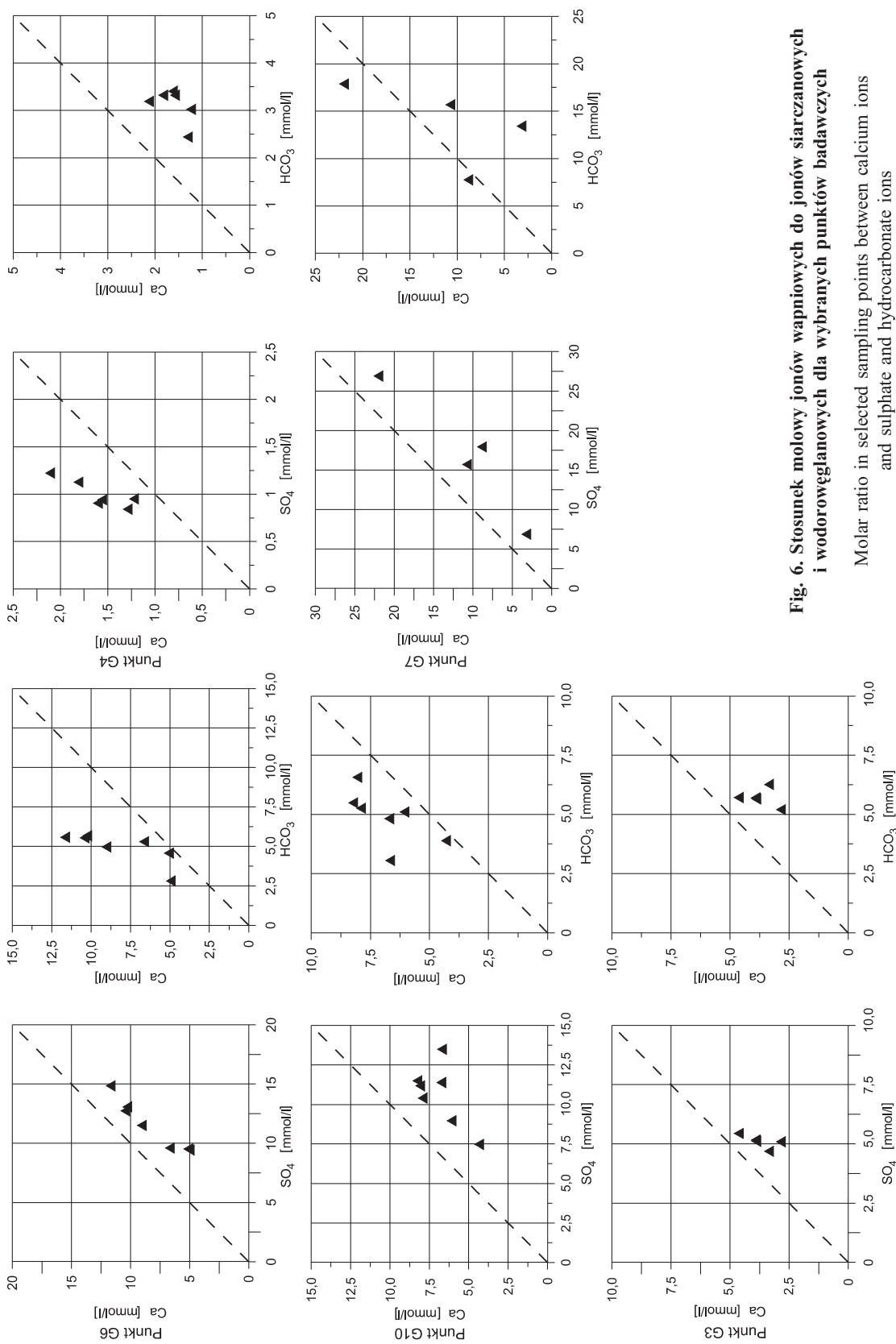


Fig. 6. Stosunek molowy jonów wapniowych do jonów siarczanowych i wodorowęglanowych dla wybranych punktów badawczych

Molar ratio in selected sampling points between calcium ions and sulphate and hydrocarbonate ions

lacji występowania opisywanych jonów. W próbach G3 i G4 stwierdzono zmniejszanie stężenia jonów wapnia począwszy od miesiąca kwietnia, dla którego zanotowano najwyższe wartości, poprzez lipiec, wrzesień i maj. Najniższe wartości występowały w styczniu i grudniu (fig. 7).

W wodach z szybu Anna w cyklu rocznym zmiany stężeń były znacznie większe niż w innych obiektach i dotyczyły zarówno jonów wapnia, jak i wodorowęglanowych. Duży, względem reszty miesięcy, był spadek ilości jonów wapnia w lipcu.

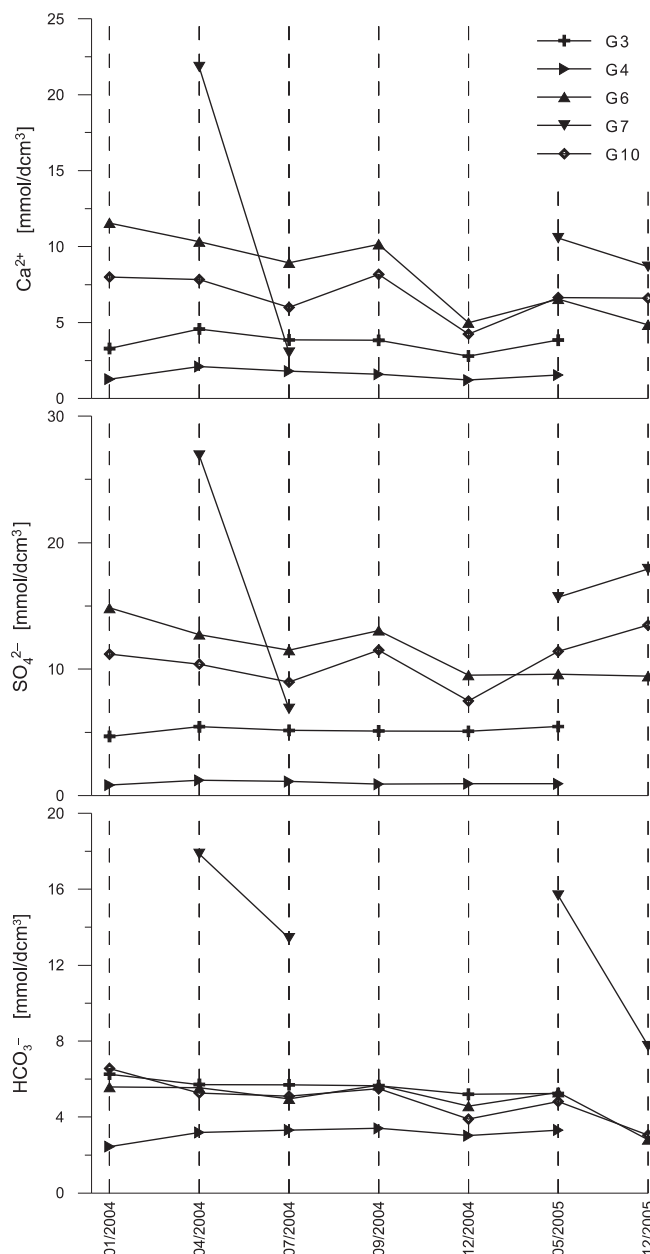


Fig. 7. Zmienność sezonowa występowania jonów wapniowych, siarczanowych i wodorowęglanowych dla wybranych punktów badawczych

Calcium, sulphate and bicarbonate ions seasonal variation in mine water

Korelacja jonów Ca^{2+} i SO_4^{2-} wykazała, że w punktach G3 i G7 przeważają jony siarczanowe nad jonami wapnia, natomiast na wypływie w miejscowości Jugów Pniaki (G4) występuje zależność odwrotna. Związek stężeń jonów wapniowych i siarczanowych z porą roku jest analogiczny do korelacji pomiędzy jonami wapniowymi i wodorowęglanowymi. W próbach G3 i G7 zmiany stężeń dotyczą w większym stopniu jonów wapnia, niż siarczanów. W wodzie pobranej z szybu Anna proporcjonalnie zmniejsza się ilość obu jonów.

Największa rozpuszczalność osadów, objawiająca się najwyższymi stężeniami analizowanych jonów w roztworze, przypada na kwiecień i zmniejsza się w miesiącach cieplejszych, które są uboższe w opady. W przypadkach, gdy notowano stosunkowo duże zmiany stężeń jonów wapnia, przy niewielkich zmianach w ilości jonów węglanowych i siarczanów (głównie rejon podtopień w Nowej Rudzie – punkt G6), jony wapnia ulegały wytrącaniu w różnych formach.

Przykładem zmian w systemach płytkiego/lokalnego krążenia są wyniki szczegółowych obserwacji temperatury wody, przewodnictwa elektrolitycznego właściwego (PEW) i pH dla wypływu w Jugowie Pniakach (fig. 2, Chudy, 2008). Na podstawie cotygodniowych pomiarów wartości pH, przewodnictwa właściwego i temperatury, przeprowadzonych od 12 lutego 2004 do 19 września 2004, oraz wykonanych kilkakrotnie w tym przedziale czasu analiz chemicznych można wnioskować, iż podwyższenie przewodnictwa pod koniec lutego związane jest ze zwiększonym dopływem wód roztopowych płytkiego systemu krążenia, które mogą wymywać ze skał produkty utleniania pirytu i innych minerałów. W miesiącach letnich następuje sytuacja odwrotna, a więc zmniejszenie przewodnictwa elektrolitycznego właściwego wody.

WYTRĄCANIE SIĘ FAZ MINERALNYCH Z WÓD DRENUJĄCYCH OPUSZCZONE WYROBISKA GÓRNICZE

Spośród badanych jonów, do najważniejszych z punktu widzenia procesów wytrącania się osadów należą kationy Ca^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} oraz aniony HCO_3^- , SO_4^{2-} .

Jony żelaza obecne w wodach znajdujących się w ich macierzystym miejscu mogą występować jako Fe^{2+} , jak i Fe^{3+} . Podczas dłuższego dostępu tlenu, jony Fe^{2+} w przeważającym stopniu utleniają się do Fe^{3+} , które łatwo wytrącają się jako $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (iloczyn rozpuszczalności $3,8 \cdot 10^{-38}$) w roztworach, których pH mieści się w przedziale 3–11. Związek ten wytrąca się w formie amorficznej, co znacznie utrudnia jego analizę. Spośród faz mineralnych związków żelazowych, uwzględniając wartości pH i Eh (fig. 8), występuje możliwość pojawienia się goethytu ($\alpha\text{-FeOOH}$) i ferrihydritu ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Z danych uzyskanych w czasie badań terenowych wynika, iż taka właśnie sytuacja ma miejsce w analizowanych punktach wypływów wód z wyrobisk górniczych. Wartości pH i Eh oraz kolor osadów świadczą o obecności faz z grupy tlenków i wodorotlenków Fe, które są często słabo krystaliczne.

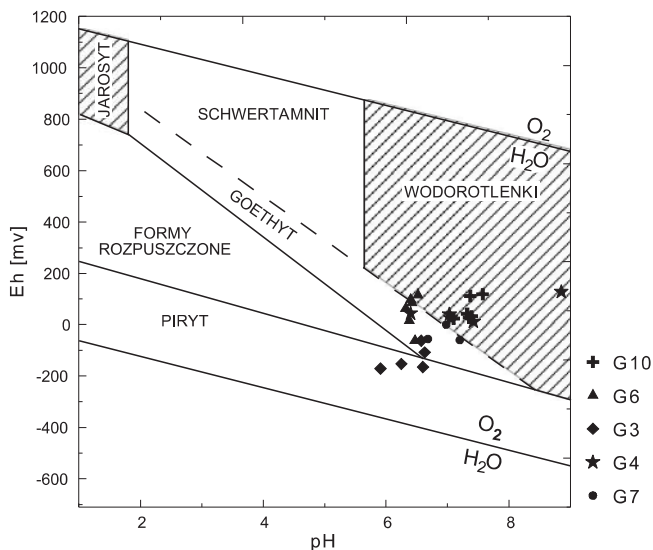


Fig. 8. Diagram Eh-pH dla układu Fe-S-K-O-H w temperaturze 25°C (Bigham i in., 1996)

Obszar zakresowany – formy metastabilne

Eh-pH diagram showing stability fields

for the Fe-S-K-O-H system at 25°C (Bigham *et al.*, 1996)

Pattern area – metastable forms

Dla oceny potencjalnych faz mineralnych, które mogą ulec wytrąceniu z roztworu naniesiono wartości pH i Eh na diagram stabilności wybranych form mineralnych żelaza (fig. 8). Dla wód pobranych z osadników w Bożkowie (G10) wartości pomierzone wskazują, że żelazo może wytrącać się

w postaci ferrihydrytu przez cały okres badawczy. Próby pobrane z rejonu podtopień w Nowej Rudzie przy ulicy Stara Droga (G6) wykazują stabilność goethytu w miesiącach letnich i zimowych oraz ferrihydrytu dla pozostałego okresu. Podobna sytuacja występuje w przypadku osadów ze sztolni w miejscowości Jugów Pniaki (G4), w której w okresie letnim jest stabilność goethytu, natomiast przez pozostały okres ferrihydrytu oraz osady z szybu Anna (G7), dla którego dane z lipca i kwietnia wskazują stabilności goethytu i ferrihydrytu, natomiast dane z grudnia goethytu. Nieco inne zależności pojawiły się w przypadku sztolni Ludmiła (G3), dla której próby pobrane w kwietniu i grudniu wykazują stabilność goethytu, natomiast pozostałe, co jest niespotykane w pozostałych próbach, stabilność pirytu.

Wyniki otrzymane z analizy składu fazowego osadów, potwierdzają dane uzyskane w czasie prac terenowych. Wszystkie analizowane próbki zawierają głównie związki żelaza. Żelazo występuje w nich jako Fe^{3+} . Najczęściej związki te mają postać bardzo słabo krystaliczną i są reprezentowane przez ferrihydryt lub proto-ferrihydryt (punkty G4, G6, G7, G10). Rzadziej występuje lepiej krystaliczna forma Fe^{3+} reprezentowana przez goethyt (punkt G3). Zmiana krystaliczności związków żelaza jest związana z odległością punktów poboru próbek od początku wypływu wód drenujących ze sztolni, ponieważ osad pobrany w punkcie G3 znajduje się najdalej od wypływu wód kopalnianych.

Powyższe badania finansowane były przez MNiSW w ramach projektu badawczego Nr 5 T12B 004 24 realizowanych w latach 2003–2005.

LITERATURA

- BIGHAM J.M., SCHWERTMANN U., TRAINA S.J., WINLAND R.L., WOLF M., 1996 — Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **60**, 12.
- CHUDY K., 2008 — Zmiany warunków hydrogeologicznych w rejonie Niecki Nowej Rudy w związku z likwidacją kopalni węgla kamiennego. *Acta Univ. Wratisl. Hydrogeol.*, **3053**.
- EGGLETON R.A., FITZPATRICK R.W., 1988 — New data and revised structural model for ferrihydrite. *Clays and Clay Miner.*, **36**: 111–124.
- DOBZYŃSKI D., 2007 — Chemical diversity of groundwater in the Carboniferous-Permian aquifer in the Unistaw Śląski-Sokołowsko area (the Sudetes, Poland); a geochemical modelling approach. *Acta Geol. Pol.*, **57**: 97–112.
- GAUTIER J., GROSBOIS C., COURTIN-NOMADE A., FLOC'H J.P., MARTIN F., 2006 — Transformation of natural associated ferrihydrite downstream a remediated mining site. *Europ. J. Mineral.*, **18**: 187–195.
- JAMBOR J.L., NORDSTROM D.K., ALPERS C.N., 2000 — Metal-sulfate salt from sulfide mineral oxidation. *W: Sulfate Minerals-crystallography, geochemistry, and environmental significance* (red. C.N. Alpers i in.). *Rev. Mineral. and Geochem.*, **40**: 303–350.
- LIU H., LI P., LU B., WEI Y., SUN Y., 2009 — Transformation of ferrihydrite in the presence or absence of trace Fe (II): The effect of preparation procedures of ferrihydrite. *J. Solid State Chem.*, **182**: 1767–1771.
- LOTTERMOSER B., 2007 — Mine waste. Characterization, Treatment, Environmental Impacts. 2-ed. Springer-Verlag, Berlin, Heiderberg.
- NOWAK G., GÓRECKA-NOWAK A., 1999 — Peat-forming environments of Westphalian A coal seams from the Lower Silesian Coal Basin of SW Poland based on petrographic and palynologic data. *International J. Coal Geol.*, **40**: 327–351.
- SCHWERTMANN U., FRIEDL J., STANJEK H., 1999 — From Fe(III) Ions to Ferrihydrite and then to Hematite. *J. Colloid and Interface Sc.*, **209**: 215–223.
- WITCZAK S., ADAMCZYK A.F., 1995 — Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. T. II. Warszawa, Państw. Inspekcja Ochrony Środowiska.

SUMMARY

Precipitation of authigenic minerals from mine waters is a common process occurring in former mining areas near Nowa Ruda town (former Lower Silesian Coal District). Chemical analyses of mine waters coupled with mineralogical characterization of sediments from the surroundings of Nowa Ruda reveal the presence of poorly crystalline Fe (oxy) hydroxides. Ferrihydrite and/or proto-ferrihydrite were identified as main constituents of the sediments whereas goethite

was observed only in one sample. Evolution of crystalline Fe minerals is related to the distance from the water outflow. The presence of sulphates and carbonates was confirmed only by chemical analyses of mine waters. The relationships between calcium, sulphate and carbonate ions in water samples indicate a greater mineral solubility during spring and autumn, which is due to the increased precipitation and/or snow melting.