

Piotr KIJEWSKI*, Jerzy KUBIAK**, Sebastian GOLA***

Siarkowódor – nowe zagrożenie w górnictwie rud miedzi

Streszczenie: W obszarze górniczym Sierszowice podczas wierceń w warstwach stropowych stwierdzono obecność siarkowodoru. Jest to nowe zagadnienie istotne dla warunków pracy w kopalni oraz dla środowiska. Gaz ten występuje w pierwszym cyklotemie cechsztynu (Werra) w anhydrytach dolnych (A1d), ujawniając się zwłaszcza w strefach likwidowanych wyrobisk górniczych. Drogami migracji siarkowodoru są niekiedy naturalne spękania górotworu i otwory stropowe, a zwłaszcza nieciągłości wywołane rozwojem spękań stropu wskutek eksploatacji. Ponieważ zasięg spękań eksploatacyjnych wynosi kilka wysokości wyrobisk, obejmują one skały węglanowe Ca1 i spagową część anhydrytów dolnych A1d, uwalniając siarkowódor. Gaz charakteryzuje się okresowymi i zanikającym wypływami, które ze względu na niskie stężenie nie zawsze rejestrowane są przez kopalniane przyrządy pomiarowe. Dotychczas nie odnotowano emanacji gazowych w wyrobiskach eksploatacyjnych. Obecność siarkowodoru, jak i niemożność przewidzenia jego pojawienia się, stanowią poważne wyzwanie dla kierownictwa i służb kopalnianych. Od czasu pierwszych objawów H₂S prowadzone są poszukiwania metod oraz środków rozpoznawania i likwidacji tego zagrożenia oraz zapewnienia bezpieczeństwa załogom górniczym. W pierwszej kolejności stosuje się zwiększoną intensywność przewietrzania i bieżące izolowanie stref zrobów. Wydzielone zostały odrębne, izolowane wyrobiska, tzw. „tunele wentylacyjne”, do odprowadzania gazów bezpośrednio do szybu wydechowego. Stosuje się także doszczelnianie obudowy kotwowej i szczelin w górotworze specjalnymi pianami.

Słowa kluczowe: monoklina przedsudecka, cechsztyln, anhydryty, siarkowódor

Hydrogen sulfide – a new threat in copper ore mining

Abstract: The presence of hydrogen sulfide was discovered during drilling into roof rocks in the Sierszowice mining area. This is a new problem which is significant both for working conditions in the mine and for the environment. This gas occurs in the first Zechstein cyclothem (Werra) in lower anhydrites (A1d) and appears especially in the working zones being excluded from the operation. The routes of hydrogen sulfide migration are sometimes through natural fractures in the rock mass as well as roof boreholes, and especially discontinuities caused by the development of roof fractures induced by mining operation. Since the range of mining fractures is several times higher than the height of mining excavation, they reach the bottom part of lower anhydrites A1d, releasing

* Dr, KGHM Cuprum Sp. z o. o., Wrocław

** Mgr inż., *** Dr inż., KGHM O/ZG Polkowice-Sierszowice, Lubin.

the hydrogen sulfide. The gas outflows are periodic and declining. Due to their low concentrations, they are not always recorded by mine gauges. The gas emanations have not been noticed in mine workings until now. The presence of hydrogen sulfide, as well as the inability to forecast its occurrence, is a serious challenge for the mine's administration and responsible staff. Since the first signs of H₂S, efforts have been undertaken to identify and eliminate this hazard and to ensure the safety of the miners. Improved ventilation along with the insulation of mining voids is currently being employed. Separate, insulated headings (so called "ventilation tunnels") were arranged in order to carry the gases directly to the exhaust shaft. Additionally, the bolting system and cracks in rock masses are sealed up by special foames.

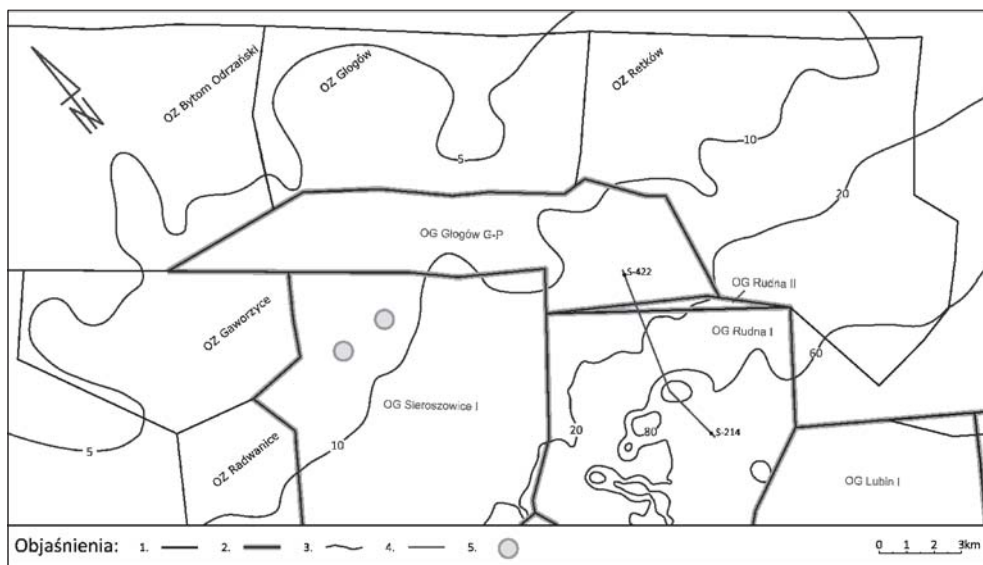
Key words: Fore Sudetic Monocline, Zechstein, anhydrites, hydrogen sulfide

Wprowadzenie

Wystąpienie siarkowodoru w O/ZG Polkowice-Sierszowice zanotowane po raz pierwszy w obszarze górniczym Sierszowice w oddziale G-62 zwróciło uwagę na nowy rodzaj zagrożenia gazowego w kopalniach KGHM Polska Miedź S.A. Siarkowodor stwierdzony został we wrześniu 2010 r. w otworze badawczym Ra5 C-36 w warstwie cechsztyńskich anhydrytów dolnych A1d cyklotemu pierwszego (Werra) na wysokości 15 m powyżej kontaktu z poziomem skał węglanowych Ca1. Obecność siarkowodoru w anhydrytach identyfikowana była sporadycznie podczas profilowania rdzeni wiertniczych w fazie dokumentowania złoża rud miedzi, podczas głębienia szybów oraz wierceń w rejonie złóż gazu ziemnego monokliny przedsudeckiej po charakterystycznej woni. Identyfikacja zawartości H₂S metodami analitycznymi w otworze badawczym Ra5 C-36, a następnie potwierdzona w zrobach górniczych oraz ich bezpośrednim sąsiedztwie dwóch oddziałów eksploatacyjnych zmienia w zasadniczy sposób podejście do obecności siarkowodoru jako potencjalnego zagrożenia dla załóg górniczych oraz środowiska. Narzuca także potrzebę rozpoznania jego źródeł, rozmieszczenia w górotworze oraz podjęcia skutecznych środków zapobiegawczych.

1. Geologiczne warunki występowania siarkowodoru

W profilu geologicznym osadów pierwszego cyklotemu (Werra) cechsztynu powszechnie znana jest następująca sekwencja litologiczna: łupki miedzionośne Ł1, skały węglanowe Ca1, anhydryt dolny A1d, sól kamienna najstarsza Na1 oraz anhydryt górny A1g. Istotne znaczenie dla ujawniania się obecności siarkowodoru w trakcie eksploatacji złoża rud miedzi ma miąższość skał węglanowych Ca1. O ile w południowej części złoża obejmującej obszary górnicze Lubin, Polkowice i większość OG Rudna wynosi ona powyżej 50 m, a lokalnie sięga 106 m, to w OG Sierszowice, OG Głogów Głęboki Przemysłowy oraz w północno-zachodniej części OG Rudna obniża się nawet do kilku metrów (rys. 1). Lokalnie, co potwierdzają przykłady zarejestrowane przez służbę geologiczną, anhydryt stwierdzano w stropowej części wyrobisk około 3 metrów nad stropem piaskowca. Oznacza to bliski kontakt poziomu anhydrytów dolnych jako nośnika siarkowodoru z wyrobiskami górniczymi i sprzyja potencjalnym zagrożeniom gazowym związanym z obecnością spękań wywołanych eksploatacją i ich pionowym zasięgiem. Miąższość skał węglanowych Ca1 wykazuje układ strefowy, w którym ich stabilizacja wiąże się ogólnie z kierunkiem zbliżonym do równoleżnikowego, a zmienność z kierunkiem N-S. Maksymalna miąższość

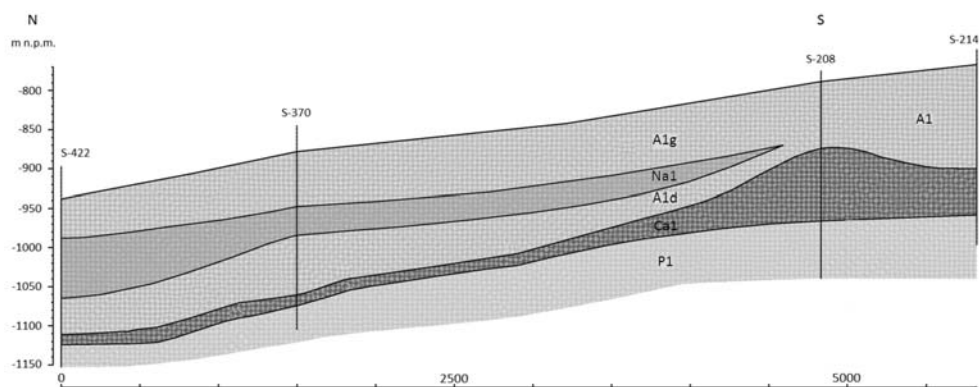


Rys. 1. Miąższość skał węglanowych Ca1

1 – granice złóż, 2 – granice obszarów górniczych, 3 – izolinie miąższości skał węglanowych Ca1, 4 – linia przekroju S-422 – S-214, 5 – rejonny wystąpień H₂S

Fig. 1. Thickness of carbonate rocks Ca1

1 – deposits' borders, 2 – mining areas' borders, 3 – isolines of thickness of carbonate rocks Ca1, 4 – cross-section line S-422 – S-214, 5 – areas of H₂S occurrence



Rys. 2. Przekrój geologiczny w strefie zmian miąższości skał węglanowych Ca1

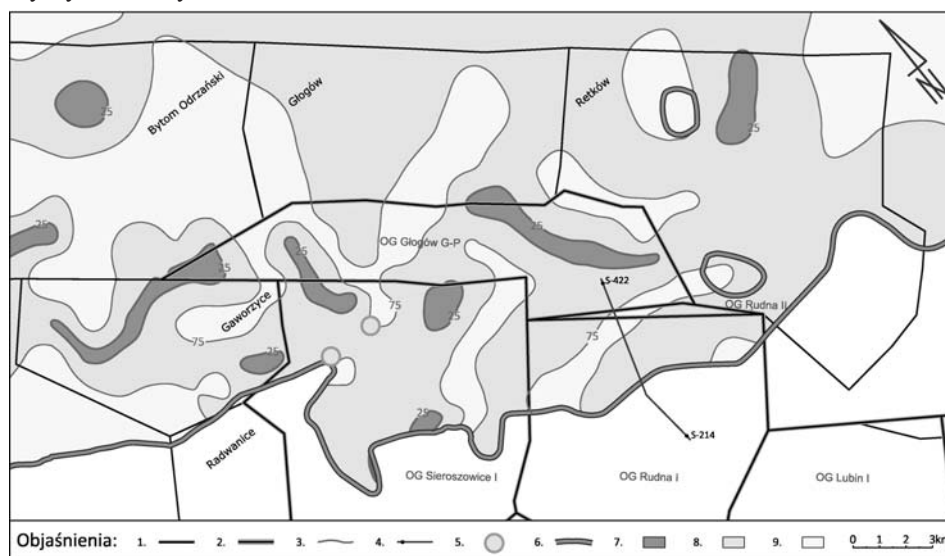
Cechsztyń – cyklotem Werra: A1g – anhydryty górne, Na1 – sól kamienna najstarsza, A1d – anhydryty dolne, Ca1 – skały węglanowe; Czerwony spągowiec: P1 – piaskowce

Fig. 2. Zechstein – Werra cyclothem: A1g – upper anhydrite, Na1 – Werra salt, A1d – lower anhydrite, Ca1 – carbonate rocks; Rotliegendes: P1 – sandstone

przekraczająca nawet 100 m jest charakterystyczna dla środkowej i południowej części obszaru reprezentowanym przez *strefę barierową*.

Od strony północnej do strefy barierowej przylega *strefa skłonu bariery*, gdzie na stosunkowo małym odcinku około 1 km miąższość skał węglanowych maleje z ponad 90 do 12 m (rys. 2). W kierunku na północ i północny zachód rozwija się *strefa przedbarierowa*, w której miąższość skał poziomu Ca1 stabilizuje się na poziomie 3–10 m. W tych obszarach podjęcie eksploatacji złoża spowoduje wzrost potencjalnego zagrożenia migracji siarkowodoru z anhydrytów do wybranej przestrzeni.

Miąższość serii anhydrytu dolnego, z którym wiąże się obecność siarkowodoru, ulega znacznym zmianom i zawiera się w przedziale 15,4–126,7 m, a średnia jej wartość w obszarze miedzionośnym wynosi 61,7 m. Stropową granicę anhydrytów A1d wyznacza spąg soli kamiennej, a w części południowej – przy braku soli – warstwa brekcji ilasto-anhydrytowej Br1. W poszczególnych obszarach górniczych obserwuje się znaczne zmiany miąższości anhydrytów dolnych; ponadto nie ujawniają się zależności związane z kierunkiem zmian czy głębokością. Szczególną uwagę w obszarze górniczym Sieroszowice I zwracają strefy obniżonej miąższości wyznaczone izolacją 25 m (rys. 3), co pozwala sądzić, że strefa wtórnych spēkań eksploatacyjnych może powodować rozszczelinowanie spągowej części anhydrytów dolnych i uwalnianie siarkowodoru.



Rys. 3. Miąższość anhydrytów dolnych A1

- 1 – granice złóż, 2 – granice obszarów górniczych, 3 – izolacje miąższości anhydrytów dolnych A1d, 4 – linia przekroju S-422 – S-214, 5 – rejony wystąpień H₂S, 6 – granica zasięgu soli kamiennej najstarszej Na1, 7 – miąższość anhydrytów < 25 m, 8 – miąższość anhydrytów 25–75 m, 9 – miąższość anhydrytów > 75 m

Fig. 3. Thickness of lower anhydrite A1

- 1 – deposits' borders, 2 – mining areas' borders, 3 – isolines of thickness of lower anhydrite A1d, 4 – cross-section line S-422 – S-214, 5 – areas of H₂S presence, 6 – border of extension of Werra salt Na1, 7 – anhydrite thickness < 25 m, 8 – anhydrite thickness 25–75 m, 9 – anhydrite thickness > 75 m

2. Struktura anhydrytu

Obserwacja rdzeni wiertniczych zarówno z fazy dokumentacji złoża, jak i wierceń dołowych, wykazuje zróżnicowanie pod względem budowy oraz struktury anhydrytów poziomu A1d. Problem zmienności cechsztyńskich anhydrytów, zwłaszcza z cyklotemu pierwszego (Werra), znany jest z cechsztynu Niemiec od chwili opublikowania w 1958 roku pracy W. Junga „Zur Fainstratigraphie der Werraanhydrite”. W Polsce zagadnienie to dla obszaru LGOM podejmował Kłapciński (1966), który opracował zasady systematyki tych skał biorąc za podstawę formy geometryczne, ich ciągłość i skład mineralny. Próbę taką podejmowali także Podemski i Wagner (1966), Podemski dla anhydrytów z okolic Nowej Soli (1973) oraz Lorenc (1975). Nowe informacje z tego zakresu zawiera opracowanie dla obszaru Sieroszowice (Burliga, Czechowski 2011). Aby wykorzystać cechy struktury anhydrytu do powiązania z jego właściwościami, w tym obecnością siarkowodoru, jako kryteria do praktycznej systematyki anhydrytów należy uwzględnić:

- obecność innych poza anhydrytem składników mineralnych, głównie węglanowych oraz substancji ilastej, węglistej i bitumicznej,
- formy i ciągłość występujących struktur,
- dominację określonej struktury.

Cechy te, rozwijane lub modyfikowane w miarę poszerzania informacji o szczegółowe profilowanie rdzeni, mogą posłużyć do identyfikacji litofacji anhydrytów, z którymi związana jest obecność siarkowodoru i pokrewnych gazów. Do celów identyfikacji w warunkach dołowych za podstawę do praktycznej systematyki można przyjąć:

- litofację anhydrytów masywnych,
- litofację anhydrytów warstwowanych (laminowanych),
- litofację anhydrytów nodularnych (gruzłowatych, soczewkowatych, oczkowych),
- litofację anhydrytów impregnowanych dolomitem.

Inną cechą istotną dla określenia możliwości występowania siarkowodoru może być jakość rdzenia. Jak wykazują obserwacje głębokich otworów czy wierceń dołowych w oddziałach G-62 i G-63, rdzenie z anhydrytów są zróżnicowane pod kątem ich uzysku, jakości i stopnia rozkawałkowania. Ponadto lokalnie stwierdza się w anhydrytach odcinki porowate, a nawet drobnokawerniste. Oznacza to możliwość lokalnych wystąpień gazu związanych ze strefami intensywnego uławicenia, spękań oraz porowatości. Takie cechy anhydrytu mogą mieć znaczenie w odgazowaniu metodą otworową.

Anhydryty dolne, oprócz zmienności makrostruktury, charakteryzują się zmiennością wielkości kryształów, ich formy i pokroju oraz strukturą mikroskopową. Cechują się teksturą masywną, różnokrystaliczną, gdzie przestrzenie między dużymi automorficznymi kryształami wypełnia mikrokryształiczna masa, co powoduje, że wyniki badań przepuszczalności (współczynnik K w przedziale $2,73 \cdot 10^{-21}$ – $5 \cdot 10^{-23}$ m²) lokują anhydryty w grupie skał bardzo słabo przepuszczalnych, a nawet nieprzepuszczalnych (Butra 2012). W mikroskali występują formy żyłowe gipsu i anhydrytu o strukturze palisadowej.

3. Objawy występowania siarkowodoru

Na podstawie informacji z wierceń w strefie złóż gazu ziemnego na monoklinie przed-sudeckiej obecność siarkowodoru stwierdzono organoleptycznie w wielu przypadkach w anhydrytach dolnych, niekiedy w innych skałach (tab. 1). Ze względu na brak badań laboratoryjnych nie można określić nawet w przybliżeniu zawartości tego gazu. Zapach siarkowodoru ujawniał się w anhydrytach cyklotemu pierwszego, zwłaszcza w części sąsiadującej z węglanami poziomu Ca1 (czyli w anhydrylicie A1d) podczas głębienia szybów w OG Polkowice.

TABELA 1. Objawy występowania siarkowodoru w otworach wiertniczych złóż gazu

TABLE 1. Symptoms of hydrogen sulfide occurrence in natural gas boreholes

Otwór	Objawy	Poziom litostratygraficzny
Grochowice 1,7	woń H ₂ S	anhydryt dolny
Szlichtyngowa 3	woń bituminów i H ₂ S	anhydryt dolny
Szlichtyngowa 5	woń H ₂ S	anhydryt dolny i sól najstarsza
Dryżyna M5	woń bituminów i H ₂ S	anhydryt dolny
Wierzowice 2,3,4,5,7,9,12,15	woń H ₂ S	anhydryt dolny
Wilków 1,3	woń H ₂ S i ślady ropy	anhydryt dolny
Wilków 4,6,10,11	woń H ₂ S	anhydryt dolny

Także w trakcie wiercenia otworu S-421A w złożu Głogów Głęboki Przemysłowy zlokalizowanego w strefie obniżonej miąższości skał węglanowych Ca1 stwierdzono w anhydrytach dolnych charakterystyczną woń siarkowodoru, a powszechnym zjawiskiem był zapach bituminów. Nie stwierdzono natomiast obecności siarkowodoru w skałach węglanowych Ca1 podczas prac wiertniczych, czy w wyrobiskach górniczych.

Pierwsze znaczące oznaki występowania siarkowodoru stwierdzono organoleptycznie w zrobach górniczych oddziału G-62. Po wykonaniu w tym oddziale wierceń w stropie pojawiły się wypływy siarkowodoru z warstw anhydrytu położonych od kilku do kilkunastu metrów nad stropem wyrobisk. Wydostający się z otworów siarkowodór charakteryzował się laminarnym wypływem i ze względu na niskie stężenie nie był rejestrowany przez kopalniane przyrządy pomiarowe. W takich przypadkach można mówić o „emanacyjnym” charakterze wypływu. Pojawianie się siarkowodoru można jedynie rozpoznać przy wylocie z otworu na podstawie jego charakterystycznej woni. Wypływ siarkowodoru jest zazwyczaj krótkotrwały i zanikający. W oddziale G-62 wśród odwierconych trzydziestu dwóch otworów w osiemnastu nie zarejestrowano obecności gazów, w trzech obecny był wyłącznie azot, a tylko w jednym wyłącznie H₂S. W dziewięciu otworach stwierdzono H₂S z innymi gazami; pozostałe zawierały mieszaninę gazów o zmiennym składzie.

W sąsiednim oddziale G-63 podczas przybierania stropu i wykonywania najazdu na kratę pojawiły się pierwsze wystąpienia siarkowodoru, który po pewnym czasie zanikł. Natomiast wraz z postępowaniem frontu w likwidowanej przestrzeni zrobowej stwierdzano obecność siarkowodoru, który pojawiał się okresowo w strefach niektórych zlikwidowanych komór.

Z komór, w których stwierdzano emanacje siarkowodoru ze spękań, próbowano go przejmować otworami ze zmienną skutecznością w zależności od specyfiki miejsca.

Jak dotychczas siarkowodor ujawnia się tylko w otworach stropowych podczas przewiercania anhydrytów oraz w niektórych częściach zrobów, gdzie emanacje siarkowodoru wykorzystywały istniejące w górotworze nieciągłości oraz spękania eksploatacyjne. Sporadycznie z niektórych spękań w stropie oprócz emanacji siarkowodoru wpływała ciemna bitumiczna maź. W jednym przypadku w upadowej F-6 zarejestrowano w anhydrytach elipsoidalne skupienia ciemnej substancji zawierającej asfalt, ropę naftową oraz frakcję benzynową (rys. 4). Obecność substancji bitumicznej w anhydrytach potwierdziły także badania mikroskopowe, np. próbek z otworu badawczego Ra04 To-4.

Dotychczasowe spostrzeżenia nie pozwalają na korelowanie odmian anhydrytów, z którymi związana jest woń siarkowodoru. Z informacji służby geologicznej z obserwacji dołowych prowadzonych na oddziałach wynika, że wiercenia w stropie wyrobisk w oddziałach G-62 i G-63 ujawniły obecność siarkowodoru w anhydrytach na różnych poziomach. Do identyfikacji siarkowodoru i powiązania jego występowania z cechami struktury anhydrytu wykorzystano (Burliga, Czechowski 2011) reakcję siarkowodoru z octanem kadmu $[(CH_3COO)Cd]$, w wyniku której w miejscu wydzielania się gazu wytrącał się na powierzchni skały żółty osad siarczku kadmu. Reakcja ta umożliwia wskazanie lokalizacji i rozmieszczenia siarkowodoru w anhydrycie. Objawy siarkowodoru w anhydrytach związane są zazwyczaj z anhydrytami smugowanymi, soczewkowatymi i gruzłowatymi, a kolektorem siarkowodoru są przede wszystkim fragmenty bogate w substancję węglanowo-ilastą



Rys. 4. Dyskoidalna forma asfaltu w anhydrytach z obecnością ropy i gazu. OG Sieroszowice, upadowa F-6

Fig. 4. Discoidal form of asphalt in anhydrite with occurrence of oil and gas. Sieroszowice mining area, F-6 incline

i bitumiczną. Metoda ta wymaga dalszej weryfikacji i być może będzie przydatna do określenia i korelacji odmian anhydrytu zawierających siarkowodór.

Pojawienie się siarkowodoru spowodowało podjęcie badań zawartości gazów, w tym gazu zokludowanego w skałach z dołowych rdzeni wiertniczych oraz skał pobranych w wyrobiskach górniczych. Zawartość siarkowodoru zokludowanego w anhydrytach jest zmienna i tylko w pojedynczych próbkach podwyższona, nie wykazując związku z innymi gazami, jak również z porowatością.

Komorowo-filarowy system eksploatacji z ugięciem stropu stosowany w oddziałach G-62 i G-63 powoduje powstawanie spękań skał stropowych w fazie likwidacji przestrzeni wybranej. Spękania te mogą stanowić drogi emanacji siarkowodoru z nadległych anhydrytów do stref likwidowanych wyrobisk. Emanacje te charakteryzują się krótkotrwałym, trwającym od kilku do kilkudziesięciu sekund wzrostem stężenia siarkowodoru w przestrzeni wyrobiska, po czym zanikają. Wykonywane w takich sytuacjach pomiary przenośnymi analizatorami gazów nierzadko wskazywały krótkotrwałe przekroczenia wartości dopuszczalnych stężeń siarkowodoru, tj. powyżej 7 ppm. Dotychczas występowanie takich emanacji stwierdzano tylko i wyłącznie w strefach zrobów. W żadnym z oddziałów nie odnotowano emanacji gazowych bezpośrednio w przodkach wyrobisk rozcinanej calizny górotworu. Istotną cechą stwierdzanych zjawisk, oprócz rejestrowanych krótkotrwałych zmian wartości stężeń, jest również ich zmiana w przestrzeni, co w znacznym stopniu utrudnia możliwość identyfikacji występujących emanacji, a tym samym możliwość ich szerszego poznania w celu opracowania skutecznej profilaktyki.

W przestrzeni wyrobisk oddziałów górniczych G-62 i G-63 niejednokrotnie stwierdzano również obecność emanacji siarkowodoru z niezabezpieczonych lub niezlikwidowanych długich otworów wiertniczych wykonanych w warstwach stropowych. Jednakże w żadnym z wymienionych oddziałów górniczych, w przypadku pojawienia się emanacji siarkowodoru z otworu nie stwierdzono występowania w nich ciśnień ani mierzalnych wypływów. Z uwagi na znaczne wydatki powietrza doprowadzanego do przewietrzania frontów eksploatacyjnych wymienionych oddziałów, kształtujące się w przedziałach od 4500 do 5000 m³/min., obserwowane objawy gazowe nie stanowią istotnego zagrożenia dla załogi dołowej. Niemniej jednak fakt zagrożenia wynikającego z możliwości emanacji siarkowodoru podczas prowadzenia eksploatacji w oddziałach górniczych G-62 i G-63 stawia kopalnię O/ZG Polkowice-Sieroszowice przed nowym zagrożeniem oraz zobowiązuje kierownictwo do opracowania skutecznej profilaktyki zapewniającej pełne bezpieczeństwo załóg górniczych.

4. Pochodzenie siarkowodoru

Siarkowodór w anhydrytach powstaje przy udziale substancji organicznej na drodze reakcji termochemicznej na późnych etapach diagenety i katagenety. Substancja organiczna pochodzi z poziomu łupków miedzionośnych i spągowej części skał węglanowych lub jest to autochtoniczna substancja zawarta w anhydrytach. Materiał organiczny jest pochodzenia morskiego (alginit, bituminit, mikrynit, bituminy stałe) i powstał z alg morskich, kolonii algowych oraz planktonu lub w wyniku ich rozkładu w warunkach anaerobowych (Nowak 2003). Natomiast stałe bituminy są produktem wtórnym rozkładu lipoidalnej materii orga-

nicznej i częściowo reprezentują migrujące węglowodory, które infiltrowały skałę, stanowiąc składową spoiwa lub wypełnienie przestrzeni porowych.

Dojrzałość kerogenu II typu w łupkach miedzionośnych i węglanach osiągnęła okno ropne (Kotarba 2010; Burliga, Czechowski 2011), a uwalniane węglowodory podlegają migracji do nadległych horyzontów. Droga ich migracji jest utrudniona, lecz regionalnie zróżnicowana, uzależniona od porowatości (jakże innej obecnie) skał węglanowych i anhydrytu. Skały anhydrytowe ze względu na zwartą strukturę wykazują większą szczelność dla węglowodorów. Związki siarkowe (organiczne oraz nieorganiczne) są generowane w każdej matrycy skalnej, w której znajdują się niezwiązane węglowodory ciekłe. Środowisko skał alkalicznych (łupku miedzionośnego, dolomitu) uniemożliwia powstanie kwasowych lotnych związków siarkowych, sprzyja temu natomiast bardziej kwasowe środowisko matrycy anhydrytu. Wśród związków niepożądanych, tworzących się w tym procesie, są nieorganiczne oraz organiczne związki zawierające siarkę (siarkowodór, siarka elementarna, merkaptany, tiofeny itp.).

Osadom ewaporatowym często towarzyszą związki bitumiczne, deponowane w nich w czasie wstępnej fazy ewaporacji. Takie warunki niewątpliwie istniały w zbiorniku cech-sztyńskim, zwłaszcza w cyklotemie pierwszym (Z1). Wskazuje na to skład mineralny anhydrytów, w tym obecność lamin i przemazów ciemnej substancji określanej standardowo (często błędnie) mianem ilastej. Znajduje to swoje potwierdzenie w intensywnej woni (ropy i siarkowodoru) w anhydrytach dolnych, także w otworze S-421A, obfitej domieszcze ciemnej substancji węglistej oraz licznych wysięków bitumicznych, a nawet asfaltów i ropy stwierdzonych w wyrobiskach górniczych OG Sieroszowice. W skali mikroskopowej obecność bituminów potwierdzono w próbkach anhydrytów dolnych A1d z otworu Ra04 To-4 oraz S-421A. Substancja organiczna występuje na granicach kryształów, wypełnia większe pory, a także spotykana jest w inkluzjach w obrębie anhydrytów. Na podstawie analizy widma ramanowskiego (Szydłak, Toboła 2010) stwierdzono, że anhydryt ten zawiera substancję organiczną, w której występują ślady mieszanin węglowodorów w zakresie wzbudzenia 1200–1600 cm^{-1} , czyli obecne są cięższe frakcje węglowodorów przy braku lotnych składników. Obecność tych frakcji w autochtonicznej substancji bitumicznej związanej z anhydrytem wskazuje na to, że jest ona – obok węglowodorów pochodzących z łupków – potencjalnym czynnikiem stanowiącym o pojawieniu się siarkowodoru w poziomie cech-sztyńskich anhydrytów A1d.

Wyjaśnienie pochodzenia siarkowodoru stwierdzonego w anhydrytach dolnych wymaga dalszych szczegółowych badań. Naszkicowana koncepcja opiera się na wstępnych wynikach badań: składu molekularnego węglowodorów (Burliga, Czechowski 2011), analizie środowiska sedymentacji oraz rodzaju materii organicznej łupków i spągowej części skał węglanowych. Należy także podkreślić, że w niektórych złożach gazu w zbiornikach węglanowych związanych z obecnością anhydrytu i termochemiczną redukcją siarczanów (TSR) w określonym przedziale temperatury występują wysokie stężenia H_2S .

5. Wysokość strefy spękań jako element oceny zagrożenia siarkowodorem

Znajomość pionowego zasięgu spękań skał stropowych związanego z eksploatacją złoża wskazuje na to, że sięgają one do warstwy anhydrytów dolnych A1d. Spękania te powodują

wzrost przepuszczalności gazowej i prowadzą do rozszczelinowania górotworu. Powstają wówczas warunki sprzyjające uwalnianiu się gazów wypełniających pory lub makroszczeliny i ich migracji w spękanym górotworze. Jest to związane ze wzrostem przepuszczalności skał. Siarkowódor znajdujący się w stropowym otoczeniu złoża rud miedzi w przypadku zwiększenia przepuszczalności gazowej uwalnia się, a jego ciśnienie powoduje ruch gazu w kierunku wyrobisk o ciśnieniu zbliżonym do ciśnienia atmosferycznego, co jest zjawiskiem znanym w górnictwie.

Zasięg strefy spękań i strefy ugięcia stropu został w górnictwie rud miedzi oszacowany na podstawie badań w chodniku nadłożowym w oddziale G-21 w ZG Polkowice. Chodnik badawczy (nadłożowy) wykonano po wzniosie od 5 do 15° w kierunku prostopadłym do eksploatacji prowadzonej w oddziale G-21. Przecinał on sukcesywnie warstwy skalne od poziomu spągu cechsztynu do wysokości 36 m. W chodniku prowadzono od stycznia 1974 do końca sierpnia 1975 pomiary niwelacyjne, badania rozwarstwień oraz stanu ociosów, stropu i spągu. Najwyższe fragmenty chodnika znajdowały się przez 360 dni nad strefą wybranego złoża; stwierdzono tam osiadanie w wysokości 925 mm. Prędkość osiadania chodnika wynosiła w fazie początkowej 2–3 mm/dobę, maksymalnie sięgając 16 mm/dobę, a w końcowej fazie obniżyła się do 1,5–3,5 mm/dobę. Oznacza to końcową fazę deformacji, co potwierdzają obliczenia maksymalnego osiadania V_{\max} na poziomie 1060 mm.

Podczas prowadzonych pomiarów i obserwacji udokumentowano: pęknięcie spągu i tworzenie się szczelin, łuszczenie ociosów na głębokość 1,5 m, obwały stropu oraz rozwarstwienia półki skalnej między stropem wyrobisk a chodnikiem. Procesy deformacji ciągłych objęły warstwy skalne do wysokości 32 m od spągu cechsztynu; wyższe warstwy chodnika nie uległy odkształceniom trwałym zachowując pełną stateczność, czyli znalazły się w strefie ugięcia. Na tej podstawie, biorąc za poziom odniesienia strop wyrobiska, wysokość strefy spękań określa się na 8–9 wysokości wyrobisk eksploatacyjnych (Kijewski 1976).

W północnej części OG Siersoszowice I i OG Głogów Głęboki Przemysłowy oraz północno-zachodniej OG Rudna, gdzie miąższość serii skał węglanowych wynosi poniżej 10 m, a lokalnie nawet do 3 m (co potwierdzają obserwacje służby geologicznej), zasięg spękań eksploatacyjnych będzie obejmować znaczną część anhydrytów dolnych, co może skutkować obecnością H_2S w zrobach. W szczególnych przypadkach, w strefach o obniżonej miąższości anhydrytów (15,4–25,2 m), spękania eksploatacyjne mogą dochodzić nawet do spągu soli kamiennej, zwiększając prawdopodobieństwo zagrożenia obecnością H_2S .

6. Technologiczne środki likwidacji zagrożenia siarkowodorem

W celu zabezpieczenia załogi zagrożonych oddziałów górniczych przed oddziaływaniem emanacji siarkowodoru podjęto w kopalni Polkowice-Siersoszowice działania profilaktyczne. Podstawą tych działań jest sposób przewietrzania oraz zapewnienie odpowiedniego wydatku powietrza doprowadzanego do frontów eksploatacyjnych i jego regulacja za pomocą środków technicznych, takich jak np. tamy wentylacyjne czy wentylatory wolnostrumieniowe. W obszarach stwierdzonych emanacji siarkowodoru stosuje się zwiększoną intensywność przewietrzania, bieżące izolowanie stref zrobów poprzez zabudowę tam wentylacyjnych oraz pokrywanie stropu i tam uszczelniającymi środkami chemicznymi. Stosuje się także doszczelnianie obudowy kotwowej i szczelin w górotworze specjalnymi pianami

(rys. 5). Wprowadzone zostały tzw. „tunele wentylacyjne”, które są odrębnymi, izolowanymi wyrobiskami górniczymi specjalnie przeznaczonymi do rozrzedzania i odprowadzania gazów bezpośrednio do szybu wydechowego. Otwory wiertnicze, w których w trakcie wiercenia stwierdzono objawy siarkowodoru lub występują przesłanki wskazujące na możliwość pojawienia się w nich emanacji siarkowodoru, takie jak np. bliskość otworu lub ocena jakości rdzenia, odpowiednio się zabezpiecza i podłącza do nich rurociągi w celu odprowadzania gazów (rys. 6). Końce rurociągów wyprowadzane są bezpośrednio do „tuneli wentylacyjnych”. Wstępne doświadczenia wykonywania otworów wiertniczych w warstwach stropowych i podłączania do nich rurociągów w celu odprowadzenia gazów wskazują, że wypływy gazu ujmowanego z otworów pojawiają się w nich okresowo oraz w zmiennych ilościach. Przyjmuje się, że wiercenie takich otworów w anhydrytach może należeć do metod profilaktyki zwalczania zagrożenia występowania siarkowodoru.



Rys. 5. Przykład uszczelniania pianką spękania stropowego

Fig. 5. Example of foam sealing of roof crack

W ramach działań profilaktycznych, w wymienionych oddziałach górniczych, gdzie stwierdzono objawy występowania siarkowodoru, wprowadzono bezwzględny nakaz używania przez pracowników odpowiednich środków ochrony osobistej, wyposażając ich w półmaski z filtropochłaniaczami oraz okulary gazoszczelne. Dodatkowo zintensyfikowano częstotliwość pomiarów wykonywanych przenośnymi analizatorami gazów oraz pobierania prób do analizy laboratoryjnej. Ponadto z wyrobisk, w których może wystąpić potencjalne zagrożenie siarkowodorem, eliminuje się również wszystkie stałe stanowiska pracy, zastępując je zdalnie sterowanymi.

Występujące w O/ZG Polkowice-Sieroszowice nowe zagrożenie, jakim są emanacje siarkowodoru, ze względu na swoją nieprzewidywalność stanowi poważne zadanie dla



Rys. 6. Ujęcie gazu w otworze wiertniczym oraz rurociąg odprowadzający

Fig. 6. Gas collector in the borehole with draining pipeline

kierownictwa i służb kopalnianych. Od czasu stwierdzenia pierwszych objawów H_2S prowadzone są ciągłe poszukiwania nowych metod oraz środków rozpoznawania i likwidacji tego zagrożenia oraz zapewnienia załozce górniczej pełnego bezpieczeństwa. Aktualnie prowadzone są próby zamgławiania prądów powietrza odprowadzanych do szybu wydechowego za pomocą środków chemicznych produkcji krajowej i zagranicznej w celu zmniejszenia zawartości siarkowodoru. W celu zredukowania udziału siarkowodoru odprowadzanego rurociągami, z pozytywnym skutkiem przeprowadzono próby zastosowania instalacji z węglem aktywnym, które zabudowano bezpośrednio na rurociągu. Obecnie opracowywana jest technologia wykorzystywania instalacji z węglem aktywnym w oddziałach górniczych. Natomiast dla doszczelniania tam wentylacyjnych i górotworu na bieżąco, w zależności od specyfiki występujących objawów gazowych opracowywane są nowe i trwalsze mieszanki izolacyjne.

Podsumowanie

Rozpoznanie warunków występowania siarkowodoru w poziomie cechsztyńskich anhydrytów dolnych znajduje się w fazie początkowej zarówno z punktu widzenia poznawczego, jak i praktycznych środków przeciwdziałania potencjalnym zagrożeniom. Wieloletnią eksploatację złóż rud miedzi w kopalniach KGHM Polska Miedź prowadzono w warstwach, których układ wykluczał obecność siarkowodoru w wyrobiskach górniczych. Było to związane z dużą miąższością skał węglanowych CaI w stropie. Wraz ze wzrostem głębokości zalegania złoża, w północnej części obszaru miedzionośnego obserwuje się zmiany w bu-

downie masywu skalnego. Zaznacza się to wydatnym obniżeniem miąższości skał węglanowych Ca1, nawet do kilku metrów. Ponadto, w profilu stropu pojawia się sól kamienna, rozdzielająca pakiet anhydrytów na dwa poziomy: dolny A1d i górny A1g (rys. 2). Siarkowódór, którego ślady lokalnie rejestrowano w anhydrytach po charakterystycznej woni, ujawnił się w 2010 r. w OG Sierszowice. Stwierdzony w niektórych otworach stropowych w anhydrytach wpływ siarkowodoru jest zazwyczaj krótkotrwały i zanikający. Natomiast wraz z postępowaniem frontu w likwidowanej przestrzeni zrobowej obecność siarkowodoru rejestrowano okresowo w strefach niektórych zlikwidowanych komór. Pochodzenie siarkowodoru w poziomie anhydrytów dolnych należy wiązać z oddziaływaniem substancji organicznej w reakcji termochemicznej na późnych etapach diagenety. Źródłem tej substancji należy upatrywać w poziomie łupków miedzionośnych lub jest to autochtoniczna substancja organiczna zawarta w anhydrytach.

Literatura

- Burliga B., Czechowski F., 2011 – Analiza mikrostrukturalna serii złożowej i jej otoczenia w aspekcie migracji gazów w złożu miedzi i jego otoczenia. Praca niepubl. Arch. Działu Geol. O/ZG Polkowice-Sierszowice.
- Butra J. (red.), 2012 – Rozpoznanie zagrożeń wyrzutami gazów i skał oraz potencjalnych zjawisk gazogeodynamicznych dla bezpiecznego prowadzenia robót górniczych. Praca niepubl. Arch. KGHM Cuprum, Wrocław.
- Jung W., 1958 – Zur Fainstratigraphie der Werraanhydrite (Zechstein 1) im Bereich der Sangerhauser und Mansfelder Mulde. Geologie. 24. Berlin.
- Kijewski P., 1976 – Wysokość strefy spękań eksploatacyjnych w kopalniach rud miedzi monokliny przedsudeckiej. Inst. Geotechn. Pol. Wroc., Komunikat III Zimowej Szkoły Mech. Górniczej. Wrocław.
- Kłapciński J., 1966 – Stratygrafia anhydrytów Werra w rejonie Lubina i Sierszowic. Roczn. Pol. Tow. Geol. t. 36, z. 1, Kraków.
- Kotarba M., 2010 – Badania geochemiczne i interpretacja genetyczna gazu ziemnego z otworu badawczego JM-20 H-5. Praca niepubl. Tow. Badań Przemian Środowiska „Geosfera”, Kraków.
- Lorenc S., 1975 – Petrografia i różnicowanie facjalne wapieni i anhydrytów Werra monokliny przedsudeckiej. Geol. Sudetica t. 15, nr 1. Wrocław.
- Nowak G.J., 2003 – Petrologia materii organicznej rozproszonej w późnopaleozoicznych skałach osadowych południowo-zachodniej Polski. Cuprum, Czas. Nauk. Techn. Górnictwa Rud nr 4, Wrocław.
- Podemski M., Wagner R., 1966 – Podstawy szczegółowego podziału anhydrytów. Przegl. Geol. nr 2, Warszawa.
- Podemski M., 1973 – Sedymentacja cechsztyńska w zachodniej części monokliny przedsudeckiej na przykładzie okolic Nowej Soli. Prace Inst. Geol., t. 1, Warszawa.
- Szydlak T., Toboła T., 2010 – Badania petrograficzno-mineralogiczne inkluzji gazowych utworów cechsztynu i czerwonego spągowca z otworu S-421A. Praca niepubl. Arch. KGHM Cuprum, Wrocław.

