

ZMIENNOŚĆ WARUNKÓW HYDROGEOCHEMICZNYCH W STREFIE AERACJI HAŁDY KOPALNI RUD SIARCZKOWYCH W MIEDZIANCE (SUDETY ZACHODNIE)

VARIABILITY OF HYDROGEOCHEMICAL CONDITIONS IN AERATION ZONE ON THE DUMP OF SULFIDE ORES MINE IN MIEDZIANKA (WESTERN SUDETES)

MARCIN STĘPIEŃ¹, RAFAŁ SIUDA¹

Abstrakt. Wody strefy aeracji na hałdzie kopalni Schwarz Adler w Miedziance charakteryzują się bardzo silną zmiennością składu chemicznego oraz cech fizycznych i chemicznych. Ich chemizm znacznie odbiega od typowych wód strefy saturacji. Na badanej hałdzie identyfikowano różne fazy mineralne podczas okresowych, sezonowych sesji terenowych. Wyniki obserwacji zmienności warunków hydrogeochemicznych zostały potwierdzone przez modelowanie geochemiczne z użyciem programu PHREEQC.

Słowa kluczowe: strefa aeracji, kwaśne wody kopalniane, warunki hydrogeochemiczne, Miedzianka, Sudety.

Abstrakt. Groundwater from aeration zone on dump of Schwarz Adler mine in Miedzianka has a very strong variation of chemical composition and physical and chemical characteristics. Their chemistry is far from typical waters of saturation zone. Different sets of mineral phases were identified during the field sessions on the examined dump. These observations indicate variability of hydrogeochemical conditions and processes. The results of investigations are confirmed by geochemical modeling using the PHREEQC code.

Key words: aeration zone, acid mine waters, hydrogeochemical condition, Miedzianka, Sudetes.

WSTĘP

Złoże Miedzianka-Ciechanowice jest jednym z najdłużej eksploatowanych złóż kruszcowych w Polsce. Pierwsze prace górnicze w tym rejonie rozpoczęto na początku XIV wieku, zaś zakończono w 1955 r. Wielowiekowa eksploatacja górnicza doprowadziła do silnego przekształcenia środowiska naturalnego i powstania charakterystycznego krajobrazu pogórniczego (liczne hałdy, zasypane szyby i sztolnie). Na skutek silnego zdrenowania górotworu przez szereg sztolni odwadniających doszło do zakłócenia pierwotnych warunków hydrogeologicznych. W strefie aeracji hałd pogór-

nicznych pojawiają się wody (roztwory porowe) o chemizmie silnie przekształconym przez produkty procesów wietrzenia minerałów kruszcowych. Dynamicznie zmieniające się warunki, hydrogeochemicznie wpływają na skład chemiczny badanych wód, występujących w tej strefie. Jednym z celów pracy, oprócz próby charakterystyki silnej zmienności warunków hydrogeochemicznych w obrębie strefy aeracji analizowanej hałdy, było ukazanie zależności wyników badań od warunków zewnętrznych w momencie opróbowania roztworów glebowych.

¹ Uniwersytet Warszawski, Wydział Geologii, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; e-mail: Marcin.Stepien@uw.edu.pl, siuda@uw.edu.pl

LOKALIZACJA POLIGONU BADAWCZEGO I METODY BADAŃ

Badano wody strefy aeracji hałdy szybu Schwarz Adler powstałej wskutek eksploatacji rud miedzi i pirytu występujących w skarnowej soczewce Einigkeit. Hałda ta jest zlokalizowana na zachodnim skraju wsi Miedzianka. Na podstawie starych planów górniczych jej powstanie można datować na przełom XVIII i XIX wieku. Materiał złożony na hałdzie charakteryzuje się dużą zmiennością składu mineralnego i reprezentuje zarówno fragmenty rud typu skarnowego, jak i polimetalicznych żył hydrotermalnych. Do badań składu chemicznego wód strefy aeracji wytypowano ten fragment hałdy, który zawiera tylko rudy typu skarnowego. Podczas prac terenowych, w różnych okresach roku, wykonano pięć serii pomiarów parametrów fizycznych i chemicznych wód zebranych na głębokości 0,5 m, przy pomocy próbnika podciśnieniowego firmy Eijkelkamp. Na miejscu określono wartości temperatury, pH, przewodności i potencjału redoks. Po przefiltrowaniu próbek przez filtr membranowy o porach 0,45 μm utrwalono je stężonym HNO_3 . Skład chemiczny w zakresie anionów oznaczono w laboratorium Wydziału

Geologii (metody wolumetryczne oraz spektrofotometrycznie z użyciem przyrządu Hach DR-2000). Kationy oznaczono również na Wydziale Geologii Uniwersytetu Warszawskiego stosując metodę ICP-AES (spektrometr Optima 5300 DV firmy Perkin-Elmer) oraz w laboratorium ACME w Kanadzie (metoda ICP-MS). Identyfikację faz mineralnych, kontaktujących się z wodami, przeprowadzono za pomocą badania rentgeno-dyfrakcyjnego wykonanego na dyfraktometrze X PERT PRO w IGMiP Wydziału Geologii UW. Ilościowe analizy składu chemicznego minerałów w mikroobszarze wykonano w Pracowni Mikroskopy Elektronowej Międzyinstytutowego Laboratorium Mikroanalizy Mineralów i Substancji Syntetycznych UW przy użyciu mikroskopy Cameca SX-100. Obserwacje morfologii skupień mineralnych prowadzono przy pomocy mikroskopu elektronowego JSM-6380LA (JEOL, Japan) wyposażonego w detektor EDS, w Laboratorium Mikroskopii Elektronowej i Mikroanalizy Wydziału Geologii UW.

BUDOWA GEOLOGICZNA I WARUNKI HYDROGEOLOGICZNE

Złoże Miedzianka-Ciechanowice jest zlokalizowane w północnej części metamorficznego kompleksu Rudaw Janowickich, stanowiącego wschodnią osłonę plutonu karkonoskiego (fig. 1). Kompleks ten dzieli się na trzy jednostki: meta-osadowo-wulkaniczną jednostkę Kowar-Czarnowa, z wkładkami gnejsów kowarskich, wulkaniczną jednostkę Leszczyńca i fyllitową jednostkę Przybkowic (Kozdrój, 2003). Złoże znajduje się w jednostce Kowar-Czarnowa zbudowanej głównie z amfibolitów, łupków kwarcowo-serycytowych i łupków amfibolitowych, w obrębie których znajdują się mniejsze wkładki i soczewki fyllitów, hornfelsów oraz skarnów. Skały metamorficzne są przecinane przez młodsze skały żyłowe (ryolity, pegmatyty, żyły kwarcowe).

W złożu Miedzianka-Ciechanowice występują dwa typy mineralizacji kruszcowej (Zimnoch, 1978; Mochnacka, 1982). Pierwszy z nich to mineralizacja magnetytowo-sfalerytowo-pirytowa, występująca w skarnach tworzących niewielką soczewkę (zwaną Einigkeit) rozciągającą się na zachód od Miedzianki wzdłuż kontaktu z granitem karkonoskim. W rudzie tej występują również zmienne ilości arsenopiryty oraz chalkopiryty. Drugim typem okruszcowania jest polimetaliczna mineralizacja żyłowa występująca głównie na wschód od soczewki skarnów. Żyły te zawierają bogate paragenazy kruszcowe i są złożone głównie z chalkopiryty, sfalerytu, bornitu, chalkozynu, arsenopiryty, tetraedrytu-tennantytu oraz kruszców Ag, Bi, Co i Ni (Zimnoch, 1978; Siuda, 2012).

Wody podziemne opisywanego obszaru są pochodzenia atmosferycznego (Marszałek, 1996; Jeziński, 2002) i krążą w ośrodku szczelinowym związanym ze skałami krystalicznymi i metamorficznymi oraz w ośrodku porowo-szczelinowym skał zwietrzeli. Są to utwory słabo przepuszczalne o współczynniku filtracji do kilku metrów na dobę. Z uwagi na znaczną zawartość minerałów ilastych znacznie słabiej przepuszczalne są zwietrzeli związane z łupkami łyszczykowymi, chlorytowymi i serycytowymi (Jeziński, 2002). Krążenie wód odbywa się również w obrębie skał przekształconych antropogenicznie – mniej lub bardziej rozdrobnionego materiału zalegającego na hałdach.

Zwierciadło wód podziemnych jest nieciągłe. Brak jest warstw wodonośnych w klasycznym tego pojęcia znaczeniu. Wody podziemne nie są związane z konkretnymi strukturami czy warstwami tylko ze strefami wodonośnymi, w których ich gromadzenie jest możliwe. Dzięki systemom spękań i nieciągłej pokrywie stref nieprzewodzących wody, pomiędzy tymi strukturami może być zachowana łączność hydrauliczna (Marszałek, 1996). Intensywność krążenia wód jest powiązana ściśle z dynamiką dostawy wód atmosferycznych – nasileniem i intensywnością opadów. Dotyczy to zwłaszcza wód znajdujących się najbliżej powierzchni terenu. Zawodnienie strefy aeracji, jest bardzo zmienne w aspekcie czasowym oraz przestrzennym i wpływa na nie oprócz opadów w znacznym stopniu również temperatura i wilgotność powietrza oraz skład materiału skalnego.

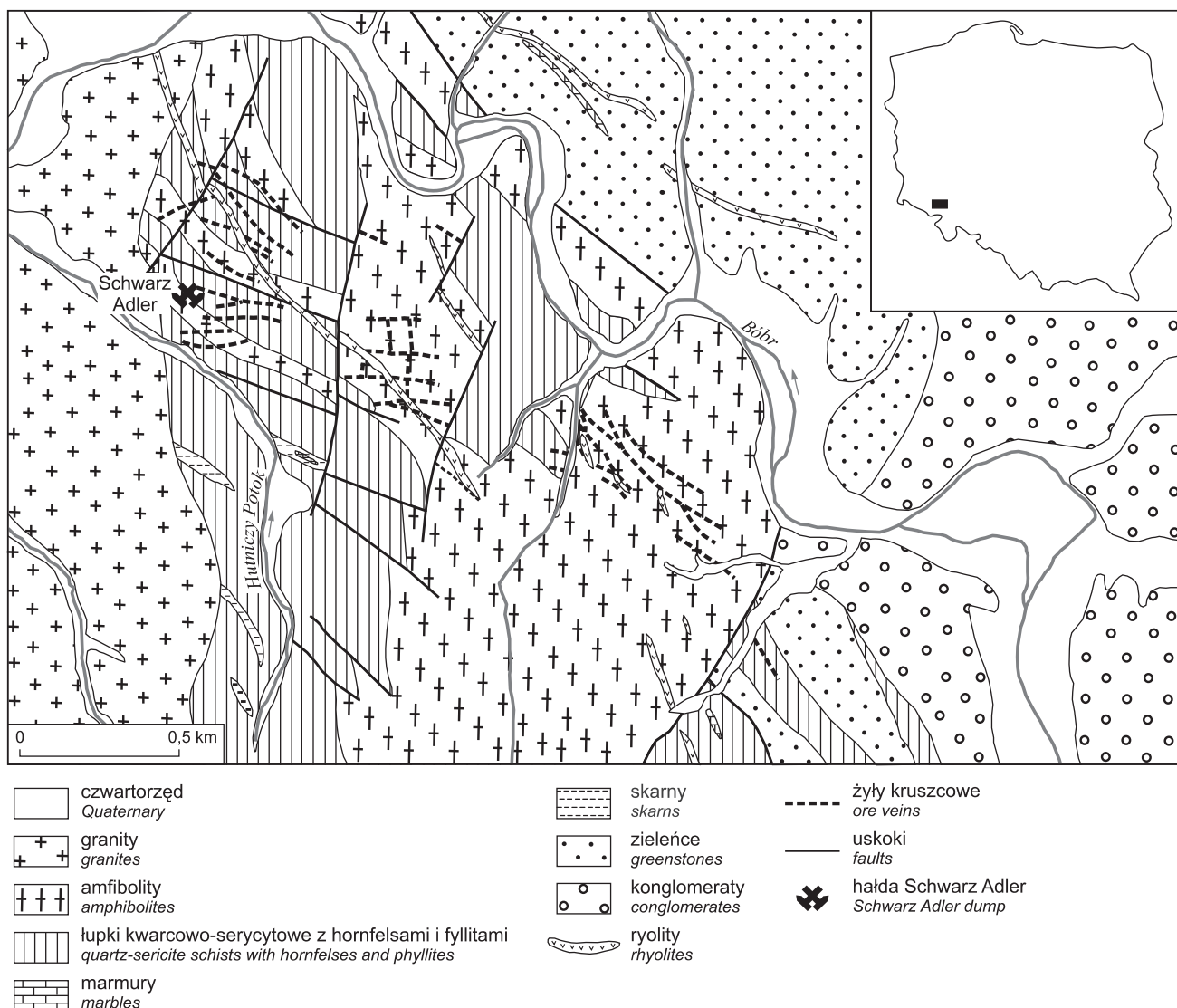


Fig. 1. Uproszczona mapa geologiczna złoża Miedzianka-Ciechanowice (wg Siuda, Gołębiowska, 2011)

Simplified geological sketch of the Miedzianka-Ciechanowice deposit (after Siuda, Gołębiowska, 2011)

SKŁAD MINERALNY HAŁDY SZYBU SCHWARZ ADLER

Do głównych minerałów kruszczowych obecnych na hałdzie należą: piryt, sfaleryt, magnetyt i arsenopiryt. Towarzyszą im zmienne ilości chalkopirytu, tennantytu-tetraedrytu, löllingitu, bornitu, bizmutynitu i bizmutu rodzimego. Z kruszczami współwystępują minerały płonne reprezentowane głównie przez kwarc, pirokseny szeregu diopsyd-hedenbergit, MgFe-chloryty oraz niewielkie ilości kalcytu, dolomitu i syderytu.

Obok mineralizacji pierwotnej na hałdzie występują znaczne ilości minerałów hipergenicznych, których powstanie jest związane zarówno z utlenianiem rud typu skarnowego jak i polimetalicznych paragenez hydrotermalnych (Siuda, Gołębiowska, 2011).

SKŁAD CHEMICZNY ORAZ WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE I CHEMICZNE WÓD STREFY AERACJI

W zależności od okresu opróbowania badane wody charakteryzowały się temperaturą od 4,3 do 11°C, niskim lub bardzo niskim pH z zakresu 2,97–5,37 i wysoką przewodnością

elektrolityczną właściwą (PEW) 935–6371 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Potencjał redoks zmierzony jednokrotnie wynosił 432 mV, co odpowiada wartości 7,75 pe.

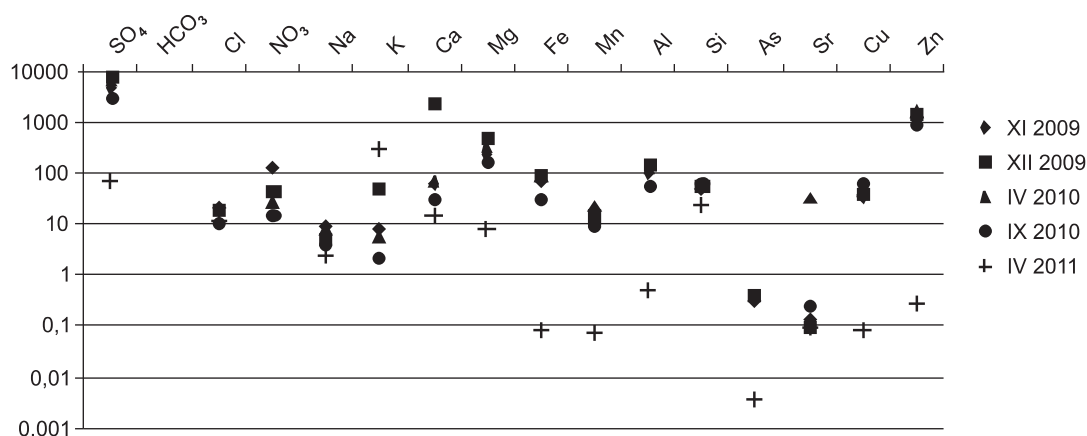


Fig. 2 Zmienność stężeń wybranych składników w wodach strefy aeracji hałdy Schwarz Adler, mg/L

Variability of chosen components concentrations in groundwater from aeration zone on Schwarz Adler dump, mg/L

Analizowane wody według klasycznej klasyfikacji Szczukariewa-Priklonńskiego reprezentują typy SO₄-Mg, SO₄-Ca-Mg, SO₄-K w zależności od opróbowania. Klasyfikacja ta bazuje tylko na głównych jonach (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, HCO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻), które z wyjątkiem siarczanów nie są w badanych wodach dominujące (fig. 2).

Cechą charakterystyczną badanych wód jest brak jonów HCO₃⁻ i okresowo ekstremalnie wysokie stężenia takich metali jak Zn, Fe, Cu. W zwykłych wodach podziemnych, w strefie saturacji wyznaczone wartości tła i anomalii dla tych metali wynoszą odpowiednio: 0,005–0,05 i 0,3–10 mg/L dla Zn, 0,02–5 i 10–1000 mg/L dla Fe oraz 0,001–0,02 i 0,2–20 mg/L

dla Cu (Witczak, Adamczyk, 1994). Bardzo wysoka jest również zmienność stężeń niektórych składników przekraczająca dwa rzędy wielkości w przypadku jonów głównych (SO₄, K, Ca) a nawet trzy rzędy wielkości w przypadku takich jonów jak Fe, Zn i Cu. W trakcie badań odnotowywano również obecność rzadko oznaczanych w wodach podziemnych składników takich jak: 1,17 mg/L chromu (z przypisanymi wartościami anomalnymi >0,05 mg/L), 0,48 mg/L niklu (anomalie >0,02 mg/L), 10,74 mg/L kadmu (anomalie >0,005 mg/L) i 0,74 mg/L ołowiu (anomalie >0,1 mg/L) (anomalie za Witczak, Adamczyk, 1994).

DYSKUSJA WYNIKÓW

Różny skład chemiczny wód podziemnych i identyfikowane różne zestawy faz mineralnych podczas kolejnych sesji terenowych świadczą o zmienności warunków hydrogeochemicznych panujących w sąsiedztwie próbnika. Wyniki obserwacji są potwierdzane przez modelowanie specyjnno-rozpuszczalnościowe z użyciem programu PHREEQC z bazą danych wateq4f.dat. Przy pomocy modelowania symulowano skutki zatężania badanych roztworów oraz określano zmienność wskaźnika saturacji SI dla wybranych faz mineralnych w różnych próbkach wód.

Nie ulega wątpliwości, że w badanej strefie oddziaływania próbnika, skład chemiczny wód kształtowany jest przez utlenianie minerałów siarczkowych, interakcję wód porowych z minerałami płonnymi oraz procesy związane z ewaporacją i wytrącaniem faz wtórnych.

Najczęściej spotykane minerały kruszcowe obecne na hałdzie charakteryzują się bardzo niskimi wartościami SI (saturation index). Dla pirytu są to wartości od –75 do –120, dla sfalerytu <–65, dla arsenopirytu od –130 do –160 a dla chalkopirytu <–120.

Piryty należy do najmniej trwałych minerałów siarczkowych. Reakcja jego utleniania i hydrolizy przy pomocy tlenu atmosferycznego i wody przebiega stosunkowo powoli. Jednym z produktów tej reakcji są jony Fe³⁺, które są głównym czynnikiem utleniającym. W ich obecności proces utleniania siarczku żelaza ulega gwałtownemu przyspieszeniu i wywiera także wpływ na utlenianie innych faz siarczkowych arsenopirytu, chalkopirytu i sfalerytu, które w warunkach hipergenicznych są fazami znacznie bardziej odpornymi na wietrzenia niż piryty. Rozkład tych minerałów powoduje obniżenie pH, dostarcza do wód dużych ilości siarczanów, jonów metali wchodzących w skład siarczków i siarkosoli oraz anionu AsO₄³⁻.

Agresywne chemicznie wody porowe o niskim pH oddziałują również na współwystępujące z siarczkami glino-krzemiany (MgFe-chloryty, pirokseny szeregu diopsyd-hedenbergit) powodując ich rozkład. Prowadzi to do dostarczenia do roztworu znacznych ilości glinu, krzemu, wapnia, magnezu oraz żelaza. Wobec niewielkiej ilości węglanów w rudach typu skarnowego wpływ tych minerałów na zmianę chemizmu analizowanych wód strefy aeracji jest stosunkowo niewielki.

W warunkach podwyższonej temperatury (np. w okresie letnim) dochodzi do stopniowej ewaporacji roztworów porowych, która zachodzi szczególnie intensywnie w przypowierzchniowych partiach hałdy. Prowadzi to do stopniowego zateżenia roztworu i precypitacji minerałów hipergenicznych. Przykładem jest krystalizacja melanterytu, który tracąc wodę przechodzi w równie łatwo rozpuszczalny rozenit, tworzący latem białą, kruchą skorupę pokrywającą wietrzejące fragmenty rudy siarczkowej. Obliczone wartości SI wynosiły od -7 do -5 w zależności od badanego roztworu a w wyniku zateżenia (symulowano odparowanie 90% wody z roztworu) ich wartości przesunęły się w kierunku stanu równowagi osiągając wartości od -5 do -3 .

W głębszych partiach hałdy zateżenie roztworów zachodzi znacznie wolniej. Pozwala to jedynie na wytrącanie faz trudnorozpuszczalnych. Najczęściej spotykanym minerałem wtórnym wytrącającym się w badanych wodach porowych jest goethyt. Minerale ten współwystępuje często z hydroniojarosytem, gipsem oraz schwertmannitem. Fazy te należą do typowych minerałów wskaźnikowych, których krystalizacja zachodzi w warunkach bardzo niskiego pH i dużej aktywności anionów SO_4^{2-} (Bigham i in., 1996). Są one odpowiedzialne za usuwanie z roztworu znacznych ilości żelaza, wapnia i siarki. Wartości SI dla goethytu w zależności od badanego roztworu wynosiły od 0 do 5 osiągając po zateżeniu maksymalnie wartość 6. Analogicznie wartości SI dla hydroniojarosytu zostały obliczone na -18 do -12 , po zateżeniu około 0, dla gipsu około -2 , po zateżeniu -1 , a dla schwertmannitu od -24 do 2, po zateżeniu nawet do 19.

W warunkach nieco wyższego pH dochodzi do powstawania nagromadzeń skorodytu i kankitu, które to minerały

usuują z roztworu znaczne ilości jonu arsenianowego. Obecne w roztworze jony cynku w środowisku kwaśnym charakteryzują się bardzo dużą mobilnością. W badanej strefie utleniania rud skarnowych nie zaobserwowano tworzenia się większych ilości wtórnych faz tego pierwiastka, co może świadczyć o jego usuwaniu w wilgotnych porach roku, poza tę strefę. Do wyjątków należy krystalizacja drobnych agregatów hemimorfitu. Na znaczne ilości hipergenicznych minerałów Zn natrafiono jednakże w odległości kilkunastu metrów do analizowanego poligonu badawczego, w tej części hałdy, która zawiera większe ilości węglanów. Fazą dominującą jest tam hydrocynkit współwystępujący z zasadowymi siarczanami Cu (brochantyt, langit, devillin). Taki skład paragenezy wskazuje, iż krystalizacja tych minerałów zachodzi w zakresie pH $\sim 6,0-7,5$ (Alwan, Williams, 1979) przy znacznej aktywności jonów siarczanowych i udziale jonu CO_3^{2-} pochodzenia atmosferycznego lub z rozpuszczenia węglanów. W badanej strefie wietrzenia nie stwierdzono obecności łatwo rozpuszczalnych siarczanów glinu, magnezu i żelaza znanych z innych stref wietrzenia Rudaw Janowickich (Parafiniuk, 1996). Jest to związane z utrzymywaniem się znacznej wilgotności w głębszych partiach badanej strefy wietrzenia oraz migracją tych pierwiastków wraz z wodami opadowymi w wilgotnych okresach poza hałdę.

Wydzielone z roztworów porowych minerały hipergeniczne są zazwyczaj fazami o ograniczonej stabilności. W wilgotniejszych okresach roku ulegają one ponownemu rozpuszczeniu, modyfikując skład chemiczny badanych wód. Proces ten dotyczy zarówno faz łatwo rozpuszczalnych (np. rozenit) jak i minerałów bardziej trwałych.

PODSUMOWANIE

Zmienność składu mineralnego skał budujących strefę hipergenezy hałdy kopalni rud siarczkowych Schwarz Adler, zróżnicowany stan zachowania materiału skalnego (zwietrzenie, rozdrobnienie mechaniczne, dostępność do penetracji przez infiltrujące wody) oraz zmienne warunki atmosferyczne (opady, temperatura) powodują, że środowisko to, a zwłaszcza strefa aeracji, nie może być rozpatrywane całościowo, jako obszar, na którym zachodzą procesy hydrogeochemiczne z taką samą intensywnością w całej opisywanej strefie. Badając fragmenty hałdy można bazować tylko i wyłącznie na danym, konkretnym miejscu, w którym w tym samym czasie występuje współistnienie określonego składu mineralnego ośrodka skalnego, wód podziemnych o konkretnych właściwościach fizycznych i chemicznych oraz panujących warunków zewnętrznych (intensywność

epizodów atmosferycznych oraz temperatura wody i powietrza). W tym samym miejscu, po krótkim czasie, po zmianie warunków zewnętrznych w postaci dostarczenia porcji wód opadowych lub wahnięciu temperatury zmieniają się warunki hydrogeochemiczne. W tym samym czasie, w sąsiednim punkcie badawczym, może dochodzić do innych przemian gdyż układ w mikroskali charakteryzuje się odmiennym składem mineralnym albo jest on mniej dostępny do penetracji przez infiltrujące wody atmosferyczne lub wodonosiec (mimo tego samego składu mineralnego jest mniej lub bardziej zwietrzały albo rozdrobniony mechanicznie).

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2008–2010, jako projekt badawczy nr N N307 065934.

LITERATURA

- ALWAN A.K., WILLIAMS P.A., 1979 — Ineral Formation from Aqueous Solution, Part II. The Stability of Langite, $\text{Cu}_2\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Transition Metal Chemistry*, **4**: 319–322.
- 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**: 2111–2121.
- JEZIEWSKI P., 2002 — Chemizm wód podziemnych a ich dynamika w obszarze Rudaw Janowickich [pr. doktor.]. Arch. ING, Wyd. Nauk Przyrod. UWr., Wrocław.
- KOZDRÓJ W., 2003 — Geotectonic evolution of the East Karkonosze crystalline complex. *W: Sudety Zachodnie: Od wendy do czwartorzęd* (red. W. Ciężkowski, J. Wojewoda, A. Żelaźniczy): 67–80. PTG, WIND, Wrocław.
- MARSZAŁEK H., 1996 — Hydrogeologia górnej części zlewni Kamiennej w Sudetach Zachodnich. *Prace Geologiczne – Mineralogiczne*. Wyd. UWr., Wrocław.
- MOCHNACKA K., 1982 — Mineralizacja polimetaliczna wschodniej osłony metamorficznej granitu Karkonoszy i jej związek z geologicznym rozwojem regionu. *Biul. Inst. Geol.*, **341**: 273–289.
- PARAFINIUK J., 1996 — Sulfate minerals and their origin in the weathering zone of the pyrite bearing schists at Wieściszowice (Rudawy Janowickie Mts, Western Sudetes). *Acta Geol. Pol.*, **46**: 353–414.
- SIUDA R., 2012 — Minerale srebra z kopalni Friederike Juliane w Ciechanowicach (Sudety). *Biul. Państw. Inst. Geol.* **448**: 315–324.
- SIUDA R., GOŁĘBIEWSKA B., 2011 — Nowe dane o minerałach wietrzeniowych złoża Miedzianka-Ciechanowice w Rudawach Janowickich. *Prz. Geol.*, **59** (3): 226–234.
- WITCZAK S., ADAMCZYK A., 1994 — Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. *Bibl. Monit. Środ.*, Wyd. PIOŚ. Warszawa.
- ZIMNOCH E., 1978 — Mineralizacja kruszcowa złoża Miedzianka w Sudetach. *Biul. Inst. Geol.*, **308** (1): 91–134.

SUMMARY

Hydrogeochemical investigations were conducted in aeration zone of old dump of sulfides ore in Miedzianka. Spatial and temporal variability of the mineral composition of dump and chemical composition of groundwater from its aeration zone suggests high variability of hydrogeochemical conditions there. Certainly, it is also variable intensity of hydrogeochemical processes, among which the most important seems dissolution and precipitation of mineral phases processes.

They are often associated with evaporation of the groundwater solution in the warmer and dry periods or its dilution by rainwaters. It is possible to specify a constant tendency to weathering and dissolution of such minerals as pyrite, arsenopyrite, chalcopyrite, sphalerite. Some of secondary minerals (for example rozenite) may precipitate or dissolve depending on the current weather situation.