

Aleksandra Lewkiewicz-Małysa*, Bogumiła Winid*

**WYBRANE PROBLEMY
ZWIĄZANE Z ZAGOSPODAROWANIEM
WÓD KOPALNIANYCH****

1. WSTĘP

Warunki geologiczne występowania kopalin, rzeźba terenu i klimat powodują nieodłączną obecność wód w złożach. Woda komplikuje proces rozpoznawania i dokumentowania złóż. Na etapie eksploatacji jest utrudnieniem podwyższającym koszty wydobycia i wymagającym dalszego zagospodarowania przy zachowaniu wymogów ochrony środowiska. Ilość wody, która znajduje się w złożu, jest związana z lokalnymi warunkami geologicznymi, hydrogeologicznymi i hydrograficznymi, zależy też od rodzaju złóż i sposobów eksploatacji. Ilość i jakość wód kopalnianych jest istotna z punktu widzenia oceny sytuacji hydrogeologicznej złoża, w szczególności wzrostu zagrożenia wodnego, jak również z uwagi na dalsze postępowanie zmierzające do minimalizacji wpływu działalności górniczej na środowisko. Szczegółowe analizy wód kopalnianych pozwalają nie tylko ocenić ich przydatność pod względem późniejszego wykorzystania, ale dostarczają też istotnych informacji na temat kierunków dopływu wody do kopalni, warunków krążenia w złożu itp.

2. CHARAKTERYSTYKA JAKOŚCIOWA WÓD KOPALNIANYCH

Wody obecne w złożach kopalin mogą być genetycznie z nimi związane, np. solanki towarzyszące złożom ropy i gazu lub pochodzić z warstw otaczających złoża. Obecność wód może też być związana z procesem technologicznym (woda wprowadzona wraz z odpadami, podsadzaniem itp). O pochodzeniu wody można wnioskować na podstawie jej składu chemicznego. Proporcje między poszczególnymi jonami, czyli wskaźniki hydroche-

* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

** Praca wykonana w ramach badań statutowych nr 11.11.190.01

miczne są wynikiem procesów, jakim ulegała woda, co z kolei może świadczyć o genezie. Określenie pochodzenia wody jest istotne z punktu widzenia zagrożenia wodnego. W przypadku złóż soli, ważnym parametrem stopnia zagrożenia wodnego jest wskaźnik wagowy Cl^-/Br^- [16].

Zawartość określonego składnika może wynikać z regionalnej sytuacji hydrogeologicznej i działalności górniczej, tzn. wskazywać na naturalne lub technologiczne pochodzenie wód. Woda wprowadzana do poeksploatacyjnych wyrobisk górniczych w wyniku zawieszonowej metody lokowania popiołów i skały płonnej w kopalniach GZW charakteryzowała się odmiennymi wartościami izotopów siarki i tlenu w porównaniu z wartościami izotopów siarczanów występujących w naturalnych solankach. Pozwoliło to na stwierdzenie, czy woda pochodzi z naturalnego dopływu, czy też jest wprowadzona z odpadami [9].

Z wykorzystaniem materiałów odpadowych wiąże się też ryzyko wprowadzenia substancji toksycznych do podszadanych wyrobisk, a w konsekwencji możliwość skażenia wód rejonu złoża [3].

Woda nierozdzielnie związana z wydobywaniem danego surowca może być traktowana jako odpad górniczy i w związku z tym jej cechy jakościowe wydają się mało istotne z punktu widzenia ekonomicznego. Tymczasem jej skład chemiczny często decyduje o możliwości dalszego postępowania, technologii stosowanej przy dalszym wykorzystaniu lub unieszkodliwianiu. Wody kopalniane mogą być wykorzystane do procesów technologicznych (np. flokulacji, koagulacji). Dobre jakościowo wody, w szczególności, jeżeli pozbawione są związków azotowych, fosforowych, odprowadzane do zanieczyszczonych ściekami wód powierzchniowych mogą stanowić korzystne ich zasilanie [2].

Największym problem są wody zasolone. Według klasyfikacji Kleczkowskiego [5] wody słonawe charakteryzują się sumą rozpuszczonych składników stałych od 1 do 5 g/dm³, wody słone – od 5 do 35 g/dm³. Natomiast wody, w których suma rozpuszczonych składników stałych wynosi powyżej 35 g/dm³, to solanki. Według klasyfikacji przyjętej w górnictwie węglowym wody o sumarycznej zawartości jonów Cl^- i SO_4^{2-} od 1,8 do 42 g/dm³ to wody miernie zasolone, a o zawartości tych składników powyżej 42 g/dm³, to wody słone [11].

3. ANALIZA MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA I UNIESZKODLIWIANIA WÓD KOPALNIANYCH

Przy rozwiązywaniu problemu słonych wód kopalnianych mogą być brane pod uwagę kierunki hydrotechniczne (odprowadzanie wód do cieków powierzchniowych), utylizacja z odzyskiem surowców chemicznych, sposoby hydrogeologiczne (metoda bezpowrotnego wtłaczania wód do górotworu), metoda recyrkulacji, a także metody górnicze, takie jak zmiana lokalizacji robót górniczych, zmiana technologii eksploatacji, izolowanie wyrobisk o znacznym dopływie słonych wód itp. [14]. Największym nierozwiązanym problemem przy zagospodarowaniu zasolonych wód odpadowych jest ich demineralizacja.

W artykule przeanalizowano skład chemiczny wybranych wód kopalnianych pod kątem utylizacji z odzyskiem surowców chemicznych oraz zatłaczania do górotworu.

Przedmiotem badań były trzy rodzaje solanek:

- 1) nasycona NaCl woda z kopalni soli,
- 2) odpadowa woda kopalniana pochodząca z Zakładu Górniczego eksploatującego złożę miedzi,
- 3) pierwotna solanka towarzysząca złożu węglowodorów.

Opierając się na wynikach przeprowadzonych badań laboratoryjnych, dokonano oceny przewidywanych skutków mieszania się wód: kopalnianej i złożowej, ze względu na możliwą kolmatację złoża. Wyniki badań składu chemicznego zostały przedstawione w tabeli 1. Ze względu na cel prowadzonych badań, w przypadku solanki kopalnianej i złożowej dokonano analizy występowania składników biogennych. Obecność składników biogennych w tych dwóch wodach spowodowała, że poddano je wstępnej ocenie ze względu na obecność w nich życia biologicznego. Ogólna liczba bakterii mezofilnych i psychrofilnych została także przedstawiona w tabeli 1.

Tabela 1

Analiza fizykochemiczna wody kopalnianej i złożowej oraz wycieków z kopalni soli

Oznaczenia fizykochemiczne	Wycieki z kopalni soli	Woda kopalniana	Woda złożowa	Jednostki
Ciężar właściwy w 20°C	1,203÷1,208	1,064	1,168	g/cm ³
pH	6,61÷7,32	7,54	7,04	
Przewodność właściwa	219÷246	128,5	250	mS/cm
Substancje rozpuszczone	304474÷346194	106916	228031	mg/dm ³
Zawiesiny		880	5849	mg/dm ³
Sucha pozostałość	304346÷346169	107790	237280	mg/dm ³
Twardość ogólna	3481,9÷7344,7	11100	40698,5	mg CaCO ₃ /dm ³
Utlenialność		10,2	168,5	mg O ₂ /dm ³
Kationy				
sodu Na ⁺	111514,1÷135956,1	36000÷3700	68300	mg/dm ³
potasu K ⁺	214,3÷ 807,84	300÷320	1000	mg/dm ³
amonu NH ₄ ⁺	11,03÷105,329	1,11÷5,03	4,90	mg/dm ³
wapnia Ca ²⁺	715,9÷1976,7	3286,56 ÷3607,2	12263,88	mg/dm ³
magnezu Mg ²⁺	203,39÷1158,1	705,28÷729,0	2456,32	mg/dm ³
żelazo ogólne (Fe ²⁺ i Fe ³⁺)	0,013÷5,96	2,90÷9,78	2900	mg/dm ³
manganu Mn ²⁺	0,143÷1,6	1,95÷2,06	9,00	mg/dm ³
cynku Zn ²⁺	< 0,005÷0,524	1,619÷1,925	2,10	mg/dm ³
miedzi Cu ²⁺	< 0,005	2,250÷3,150	0,35	mg/dm ³
ołowiu Pb ²⁺	< 0,005	2,97÷3,415	0,15	mg/dm ³
kadmu Cd ²⁺	< 0,003	0,010÷0,03	0,80	mg/dm ³
kobaltu Co ²⁺	< 0,005	0,067÷0,072	1,50	mg/dm ³
chromu Cr ³⁺	< 0,005	0,050÷0,067	0,65	mg/dm ³
niklu Ni ²⁺	< 0,005	0,045÷0,051	0,35	mg/dm ³

Tabela 1 cd.

Oznaczenia fizykochemiczne	Wycieki z kopalni soli	Woda kopalniana	Woda złożowa	Jednostki
Aniony				
chlorkowy Cl^-	191467,8÷207068,9	61791,78÷6236,7	139953,01	mg/dm ³
siarczanowy (VI) SO_4^{2-}	4094,3÷5896,0	2492,2÷2595,9	823,10	mg/dm ³
wodorowęglanowy HCO_3^-	48,81÷463,74	88,48÷91,527	250,17	mg/dm ³
azotanowy (III) NO_2^-	0÷0,396	0,63÷1,25	0,31	mg/dm ³
azotanowy (V) NO_3^-	0,04÷0,528	1,45÷2,86	0,03	mg/dm ³
Siarkowodór i siarczki $\text{H}_2\text{S}+\text{S}^{2-}$		107,790	1248	mg/dm ³
Bakterie mezofilne		pojedyncze	$1,1 \times 10^2$	kom.×bakt./cm ³
Bakterie psychrofilne		$3,2 \times 10^2$	$1,6 \times 10^3$	kom.×bakt./cm ³

Analiza wyników badań chemicznych rozpatrywanych solanek wykazała, że wycieki z kopalni soli, które są wykorzystywane do produkcji soli warzonej, charakteryzują się większą zawartością jonów sodowych, chlorkowych i siarczanowych w porównaniu z odpadową wodą kopalnianą. Korzystne są też z punktu widzenia tego procesu mniejsze zawartości wapnia, magnezu, żelaza i manganu oraz śladowe ilości cynku. Istotnym elementem jest brak występowania metali ciężkich takich, jak: miedź, ołów, kadm, kobalt, chrom i nikiel. Szczegółowa analiza chemiczna odpadowej wody kopalnianej dyskwalifikuje ją jako surowiec do produkcji soli warzonej, przede wszystkim ze względu na dużą zawartość wymienionych wcześniej metali ciężkich, których stężenie wzrosłoby kilkakrotnie w procesie zateżania. Wcześniejsze oczyszczanie wody kopalnianej przed jej wykorzystaniem do tego celu byłoby, ze względu na skomplikowany i kosztowny proces technologiczny, nieopłacalne ekonomicznie. Solankę tę należy unieszkodliwić np. przez zatłaczanie do izolowanych struktur górotworu. Woda złożowa jest solanką o dużo gorszej jakości wszystkich analizowanych parametrów fizykochemicznych niż pozostałe solanki.

4. UNIESZKODLIWIANIE WÓD ZASOLONYCH POPRAZ ODZYSK SUROWCÓW CHEMICZNYCH

W kopalniach soli, gdzie nie prowadzi się wydobycia, a istnieje problem dopływu wód zasolonych, metodą utylizacji zasolonych wycieków jest proces produkcji soli warzonej. Sól może też być odzyskiwana z zasolonych wód kopalnianych innych złóż, jak to przykładowo realizuje się w Zakładzie Odsalania Wód Dołowych przy KWK „Dębieńsko” [6].

Sól warzoną otrzymuje się poprzez odparowanie wstępnie uzdatnionej solanki nasyconej w warzelniach soli lub w wyniku termicznego zagęszczania solanki nienasyconej w instalacjach warzelniczych [13]. Pierwszym etapem jest oczyszczanie solanki. Oczyszczanie solanki polega na wytrąceniu z niej w formie nierozpuszczalnej związków wapnia i magnezu. Solanka oczyszczona poddawana jest procesowi warzenia. W wyniku odparowania wody z solanki przez podgrzanie w aparatach wyparnych uzyskuje się breję solną, którą stanowi mieszanina kryształu solnego i tzw. ługu pokryształacyjnego oraz kondensat. Bre-

ja solna jest zagęszczana w zbiorniku, a następnie odwirowywana. Sól z wirówek kierowana jest do suszni pneumatycznej i na cyklony, gdzie następuje rozdział soli od powietrza i odzysk pyłu solnego. W wyniku procesu otrzymuje się sól jodowaną (końcowy etap obróbki) i odpady, które dodawane są do podsadzki i wraz z nią umieszczane w likwidowanych wyrobiskach górniczych. Solanka, która wykorzystywana jest do rozprowadzenia podsadzki (sposobem hydraulicznym) i jest odpadem z produkcji soli warzonej, charakteryzuje się większą w porównaniu z innymi (nie technologicznymi) wodami zasolonymi zawartością siarczanów. Z uwagi na różną ilość tego dodatku (poza ługiem do rozprowadzenia solanki wykorzystywane są też nasycone wycieki kopalniane) i niekontrolowany przepływ gęstościowy, w podsadzonym wyrobisku zwiększona ilość siarczanów nie musi się zawsze ujawnić w każdej pobranej próbie wody kopalnianej. Dlatego przy nowym wypływie na równi z analizą chemiczną, istotna jest znajomość dotychczasowej sytuacji hydrogeologicznej złoża i technologii górniczej oraz obserwacja wycieku [15].

W zależności od składu chemicznego odpadowych wód zasolonych mogą być też one wykorzystywane do odzysku chlorku potasu, chlorku litu, chlorku magnezu, chlorku strontu, boranu sodu, bromu, jodu, siarczanu sodu. Opłacalność produkcji wyżej wymienionych produktów zależy od zawartości pobocznych jonów, tworzących te związki w solankach poddanych utylizacji [4].

Należy zaznaczyć, że odsalanie wód polegające na odzysku poszczególnych składników może być prowadzone wśród wód o mniejszym (niż pełne nasycenie) zasoleniu. Są to metody energochłonne, a ich zastosowanie wymaga budowy skomplikowanych i kosztownych zakładów odsalania [12]. Czynniki ekonomiczne, geograficzne i chemiczne często sprawiają, że większość ze stosowanych w świecie technologii uzyskiwania wód słodkich z zasolonych wód morskich ma ograniczone zastosowanie w Polsce. W warunkach np. niektórych kopalń węgla kamiennego ta metoda utylizacji nie zapewnia całkowitego wyeliminowania zrzutu soli. Pozostaje problem ługów pokrzystalizacyjnych oraz zbytu produktów utylizacji [1].

5. PROBLEMY ZWIĄZANE Z UNIESZKODLIWIANIEM WÓD KOPALNIANYCH POPRAZ ZATŁACZANIE ICH DO GÓROTWORU

Jedną z metod unieszkodliwiania odpadowych wód kopalnianych jest deponowanie ich w górotworze, a w szczególności w całkowicie wyeksploatowanych złożach ropy naftowej i gazu ziemnego, których właściwości zbiornikowe są dobrze rozpoznane pod względem geologicznym. Przy realizacji tej metody należy liczyć się z możliwością wystąpienia niekorzystnego zjawiska kolmatacji ośrodka porowatego. Kolmatacja może być wywołana przez czynniki bezpośrednie, a więc zanieczyszczenia mechaniczne i chemiczne, ale również na skutek procesów wytrącania określonych substancji wywołanych działaniami wtórnymi, np. na skutek wzajemnego oddziaływania dwóch różnych solanek. Zatłoczenie do górotworu odpadowej wody kopalnianej powoduje naruszenie równowagi tworzonej przez naturalne warunki geochemiczne panujące w złożu. W celu określenia skutków takiej operacji technologicznej wykonano analizy fizykochemiczne i mikrobiologiczne obu rozpatrywanych środowisk wodnych, które w procesie zatłaczania ulegałyby zmieszaniu.

Szczególną uwagę zwrócono na składniki biogenne, na podstawie których można wnioskować o wielkości i składzie mikroflory obu solanek [7, 8]. Możliwe procesy biochemiczne mogą mieć wpływ na tworzenie się związków chemicznych, których koloidalna postać może sprzyjać kolmatacji złoża; w szczególności dotyczy to siarki pierwiastkowej, siarczków oraz nierozpuszczalnych związków żelaza i manganu. Wyniki przeprowadzonych badań laboratoryjnych [8] wykazały, że pozbawiona stałych zanieczyszczeń odpadowa woda kopalniana w zasadzie nie powinna wpływać na obiektywne pogorszenie warunków fizykochemicznych panujących w złożu. Oba badane rodzaje wód są stężonymi roztworami chlorku sodu, a pomiędzy pozostałymi składnikami występują tylko różnice ilościowe. Solanka złożowa zawiera znaczne ilości zawiesiny ($5,8 \text{ g/dm}^3$). Panuje w niej środowisko redukcyjne o czym głównie świadczy zawartość NH_4^+ , $\text{H}_2\text{S}+\text{S}^{2-}$, podwyższona zawartość substancji organicznych określana przez utlenialność, a także obecność pirytu w zawieszynie [7]. W wodzie kopalnianej stwierdzono niższe zawartości NaCl i zawiesiny ($0,9 \text{ g/dm}^3$). Panuje w niej środowisko utleniające, o czym świadczy podwyższona zawartość utlenionej formy azotu i siarki (NO_3^- , SO_4^{2-}), jak również fakt, że dominującą formą występującego żelaza jest Fe(III) .

Pomimo znacznego zasolenia, obecność związków biogennych sprzyja występowaniu w nich życia biologicznego. Ilościowo jest ono ubogie, jednak mikroorganizmy autochtoniczne mogą realizować określone procesy biochemiczne, a metabolitami tych przemian mogą być produkty stałe, nieobojętne dla przepuszczalności ośrodka porowatego.

Istotne znaczenie – zarówno pozytywne jak i negatywne – może mieć jednak zmiana warunków utleniających na redukcyjne, co miałyby miejsce w wyniku zatłaczania wody kopalnianej do górotworu, w którym jest obecna solanka złożowa. Należy oczekiwać, że nastąpi zmiana jej biocenozy i będą przebiegały procesy biochemiczne właściwe dla solanki złożowej, jednak na wyższym poziomie ilościowym, w którym główny udział będzie miał siarkowodór.

Zjawisko mieszania się różnych solanek, podczas którego dochodzi do reakcji wytrącania określonych substancji, może w niektórych przypadkach być korzystne. Przykładem tego może być zjawisko obserwowane w zlikwidowanej kopalni GZW, do której dopływają wody zawierające bar i praktycznie pozbawione siarczanów. Przepływ tych wód do kopalni sąsiedniej oddziaływał niekorzystnie na ich jakość. Siarczany, które przedostały się do wód w wyniku procesu utleniania siarczków obecnych w skałach karbońskich (pirytu, markasytu), lub też z odpadów energetycznych, którymi wypełniano pustki podziemne i tamy izolacyjne w likwidowanej kopalni, spowodowały proces wytrącania szkodliwych jonów baru, co było zjawiskiem korzystnym, bo przyczyniło się do zatrzymanie szkodliwego pierwiastka w górotworze zamkniętej kopalni [10].

6. PODSUMOWANIE

Metodą utylizacji zasolonych wód kopalnianych może być odzyskiwanie surowców chemicznych. Woda kopalniana wykorzystywana do tego celu musi z punktu widzenia ekonomicznego posiadać określone parametry chemiczne. Proces produkcyjny wymaga też odpowiedniego zaplecza technicznego.

Unieszkodliwianie odpadowej wody kopalnianej, która jest w znacznym stopniu zanieczyszczona głównie metalami ciężkimi, możliwe jest poprzez odprowadzenie jej do izolowanych struktur górotworu. Przy realizacji tej metody należy liczyć się z możliwością wystąpienia niekorzystnego zjawiska kolmatacji ośrodka porowatego. Odpadowa woda kopalniana, kontaktując się z solanką złożową, nie powinna wpływać na obiektywne pogorszenie warunków biofizykochemicznych panujących w górotworze, do którego zostanie zatłoczona.

Odpadowe wody kopalniane różnią się jakościowo. Głównymi czynnikami decydującymi o kierunku zagospodarowania wód kopalnianych jest ich skład chemiczny, przy czym istotne są także składniki poboczne. Ważne są również uwarunkowania ekonomiczne, które decydują, że proces technologiczny, jakiego musiałyby być podane odpadowe wody w celu ich unieszkodliwienia, ma w danych warunkach swoje uzasadnienie.

LITERATURA

- [1] Adamczyk A., Haładus A., Kleczkowski A.S., Wątor L.: *Ograniczenie zrzutu wód słonych do Wisły – działania kopalni Silesia. Metodyczne podstawy ochrony wód podziemnych*. Projekt badawczy KBN Nr 9 0615 91 01, 1994
- [2] Banks D., Younger P., Arnesen R.-T., Iversen E., Banks S.: *Mine-water chemistry: the good, the bad and the ugly*. Environmental Geology, 32 (3), 1977, 157–174
- [3] Bezkorowajny A.: *Wpływ podszadzenia żużłami pohutniczymi wyrobisk górniczych OKS „Łęzkowice” na wody gruntowe i powierzchniowe*. Technika Poszukiwań Geologicznych, 5, 2003, 75–79
- [4] Collins A.G.: *Geochemistry of Oil-field Waters*. Devel. in Petroleum Sc, No. 1, Elsevier Sc. Publ. Comp. 1975
- [5] Kleczkowski A.S.: *Hydrogeologia ziem wokół Polski*. Wydawnictwa Geologiczne, 1979
- [6] Kołodziejcki J.: *Kopalnia Soli Kłodawa na tle współczesnych trendów w solnictwie światowym i polskim*. Technika Poszukiwań Geologicznych, nr 5, 2003, 7–9
- [7] Konopka E., Lewkiewicz-Małysa A.: *Physicochemical properties of mixed mine and deposit brines and their expected impact on the reservoir rock porosity*. Proc. 8th Conference on Environment and Mineral Processing, vol. I, 2004, 335–340, Czech Republic – Ostrava
- [8] Lewkiewicz-Małysa A., Konopka E.: *Właściwości fizykochemiczne wód kopalnianych deponowanych w górotworze – ocena ze względu na możliwe konsekwencje środowiskowe*. Monografia Komitetu Inżynierii Środowiska PAN Ochrona i Inżynieria Środowiska – Zrównoważony Rozwój, 25, 2004, 167–174
- [9] Pluta I.: *Wykorzystanie badań siarczanów do identyfikacji wód w prognozach zagrożenia wodnego kopalń południowo-zachodniego obszaru GZW*. Przegląd Górniczy, nr 6, 2000, 18–21
- [10] Pluta I.: *Zmiany chemizmu solanek wypływających ze zlikwidowanej kopalni „Żory”*. Przegląd Górniczy, nr 11, 2000, 32–36
- [11] Rogoż M. (red.): *Poradnik hydrogeologa w kopalni węgla kamiennego*. Katowice, Wyd. Śląsk 1987

- [12] Rogoż M.: *Aktualne problemy hydrogeologii górniczej węgla kamiennego. Współczesne problemy hydrogeologii*, t. VII, Kraków – Krynica, 1995
- [13] Ślizowski K., Saługa P.: *Surowce chemiczne. Sól kamienna*. Kraków, Wyd. Centrum PPGSMiE PAN 1996
- [14] Wilk Z. (red.): *Hydrogeologia Polskich złóż kopalin i problemy wodne górnictwa, cz. 1*. Kraków, UWND AGH 2003
- [15] Winid B.: *Wycieki solanek związane ze złożami soli kamiennej i znaczenie analizy ich parametrów w obserwacji warunków hydrogeologicznych na przykładzie Kopalni Soli Wieliczka*. Kraków, Wydział WNiG AGH 2003 (praca doktorska)
- [16] Winid B., Witczak S.: *Bromide concentration in mine waters from the Wieliczka Salt Mine as an indication of their origins and migrations of flow paths in the salt deposit*. Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego, vol. 74, 2004, 277–283