

Beata KŁOJZY-KARCZMARCZYK*

Przewidywane zmiany chemizmu wód powierzchniowych po zrzucie wód kopalnianych w warunkach obniżonej temperatury

STRESZCZENIE. W warunkach górniczych zachodzi konieczność odwadniania wyrobisk oraz zrzut wód dołowych do wód powierzchniowych o zróżnicowanej mineralizacji i temperaturze. Najczęstszym postępowaniem jest ich bezpośrednio wprowadzanie do cieków powierzchniowych. Jednak wody dołowe przed zrzutem mogą zostać wykorzystane w różnorodnych celach technologicznych, przez co zmieniają się ich parametry, a zatem zmienia się charakter przemian w wodach odbiornika. Zarówno na etapie eksploatacji złoża, jak też na etapie likwidacji kopalni pojawiają się możliwości wykorzystania wód dołowych jako niskotemperaturowego dolnego źródła dla sprężarkowych pomp ciepła, co prowadzić będzie do obniżenia ich temperatury, najczęściej w granicach od 3 do 6°C w zależności od wydajności. W pracy przedstawiono wyniki symulacji zmiany chemizmu przykładowych wód powierzchniowych o niskiej, a także o podwyższonej mineralizacji w wyniku zrzutu wód dołowych kopalni rud cynku i ołowiu o temperaturze pierwotnej oraz obniżonej w wyniku potencjalnego wykorzystania przez pompę ciepła. Proces mieszania wód o różnym składzie chemicznym prowadzi niewątpliwie do zmian charakterystyki hydrogeochemicznej roztworów wynikowych. Celem pracy było wykazanie, czy zmiana temperatury wód dołowych spowodowana ich wykorzystaniem do celów energetycznych będzie mieć wpływ, i w jakim stopniu, na kształtowanie się jakości wód odbiornika. W wyniku przeprowadzonej symulacji z wykorzystaniem obliczeń programem PHREEQC stwierdzono, że w wodach o podwyższonej mineralizacji zmniejsza się udział jonów prostych (wapnia i siarczanów) oraz zwiększa pozostałych form, w porównaniu z wodami o niższej mineralizacji. Przy wprowadzaniu wód

* Dr inż. – Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków;
e-mail: beatakk@min-pan.krakow.pl

kopalnianych o obniżonej temperaturze do wód powierzchniowych, w każdym przypadku obserwować się będzie wzrost udziału jonów prostych w całkowitej zawartości konkretnego składnika. W efekcie zrzutu wód kopalnianych do wód powierzchniowych, w szczególności o niskiej mineralizacji, nastąpi wzrost nasycenia mieszaniny roztworów względem faz siarczanowych oraz faz węglanowych. We wszystkich roztworach wodnych istnieje tendencja do wytrącania związków manganu i glinu. Przy zrzucie schłodzonych wód kopalnianych wskaźniki nasycenia w wodach odbiornika także znacząco ulegają zmianie, ale są nieco bliższe wartościom początkowym, charakterystycznym dla wód o niższej mineralizacji.

SŁOWA KLUCZOWE: wody kopalniane, pompy ciepła, obniżanie temperatury, ciekły powierzchniowy, zmiana stanu chemicznego

Wprowadzenie

W trakcie eksploatacji wód kopalnianych, wynikającej z konieczności odwadniania wyrobisk górniczych, najczęstszym postępowaniem jest ich bezpośrednie wprowadzanie do cieków powierzchniowych. Jednak wody dołowe przed zrzutem mogą zostać wykorzystane w różnorodnych celach technologicznych, przez co zmieniają się ich parametry. W trakcie eksploatacji kopalni i odwadniania wyrobisk, a także po jej zaprzestaniu pojawiają się możliwości wykorzystania wód dołowych jako niskotemperaturowego dolnego źródła dla sprężarkowych pomp ciepła (Kleta i in. 2000; Kłojzy-Karczmarczyk i in. 2006; Małolepszy 2003).

Zaprzestanie odwadniania wyrobisk kopalni lub jego ograniczenie jest naturalną konsekwencją zaniechania eksploatacji złoża. W takiej sytuacji następuje powolny proces odbudowy zwierciadła w zbiorniku wód podziemnych. W wyniku zmian warunków hydrodynamicznych, dochodzi często do uruchomienia procesów hydrogeochemicznych, które mogą doprowadzić do niekorzystnych zmian chemizmu wód wcześniej eksploatowanego poziomu wodonośnego (m.in. Czop i in. 2003; Frączek 2005; Szczepański 2004). Wykorzystanie wód kopalnianych również po zakończeniu eksploatacji, między innymi dla potrzeb systemu grzewczego z pompą ciepła, jest alternatywnym rozwiązaniem dla zaprzestania odwadniania, przez co może być prowadzona jego kontynuacja na dotychczasowym lub ograniczonym poziomie. Takie postępowanie może okazać się uzasadnione ekonomicznie i ekologicznie zwłaszcza, że na realizację takowych przedsięwzięć istnieje możliwość pozyskania wsparcia finansowego z wielu instytucji (Gnatowska 2009; Głuszek, Magiera 2008; <http://www.nfosigw.gov.pl>).

Temperatura wód dołowych pompowanych na powierzchnię kształtuje się w szerokich granicach uzależnionych zarówno od lokalizacji jak też charakteru złoża. W regionie górnośląskim, z kopalń węgla oraz rud cynku i ołowiu – zarówno czynnych jak też będących w trakcie likwidacji – mogą być pompowane wody dołowe w znaczącej ilości o temperaturze od kilkunastu do ponad 20°C (Solik-Heliasz 2010; Bujakowski i in. 2005). Wody te, poza pojedynczymi przypadkami, nie są wykorzystywane w celach energetycznych i bezpo-

średnio kierowane są do cieków powierzchniowych. Zagraniczne źródła opisują natomiast liczne przypadki wykorzystania wód dołowych w systemach grzewczych z pompą ciepła, co wskazuje na możliwości rozwoju analogicznych systemów, również w polskich warunkach (m.in. Banks i in. 2003; Watzlaf, Ackman 2006).

Istotnym zagadnieniem jest określenie zmian charakteru chemicznego roztworów wodnych, będących efektem zrzutu wód kopalnianych do cieków powierzchniowych, przy zachowaniu ich rzeczywistej temperatury oraz temperatury obniżonej. Celem pracy było wykazanie, czy zmiana temperatury wód dołowych spowodowana ich potencjalnym wykorzystaniem do celów energetycznych będzie miała wpływ, i w jakim stopniu, na kształtowanie się jakości wód odbiornika. W pracy przedstawiono wyniki symulacji zmiany chemizmu przykładowych wód powierzchniowych (rzeka Chechło w rejonie Trzebini) o niskiej, a także podwyższonej mineralizacji, w wyniku zrzutu wód dołowych kopalni rud cynku i ołowiu.

1. Charakterystyka wód objętych analizą

Przeprowadzona symulacja potencjalnych zmian chemizmu wód odbiornika oparta została na roztworach rzeczywistych, jednak nie będących w kontakcie bezpośrednim w warunkach lokalnych. Istotą przeprowadzonej symulacji było wykazanie różnic zmian chemizmu w przypadku zrzutu wód kopalnianych, w warunkach rzeczywistej oraz obniżonej temperatury do cieku powierzchniowego, przy założeniu wspólnego obszaru badawczego. Do analizy przeznaczono rzeczywiste roztwory wodne charakterystyczne dla wód kopalnianych ZG Trzebionka oraz dla cieku powierzchniowego z tego obszaru – rzeki Chechło (wody posiadają kontakt pośredni ze zrzutem wód kopalnianych poprzez mniejsze potoki), gdzie można wyróżnić wody o zróżnicowanej mineralizacji. Temperatura wód dołowych pompowanych na powierzchnię stabilizuje się na poziomie 11–12°C.

Kopalnia Trzebionka, zlokalizowana na obszarze aglomeracji chrzanowsko-trzebińskiej, eksploatowała złoża rud cynku i ołowiu w utworach węglanowych wieku triasowego. W wyniku drenażu kopalni osuszone zostało w znacznym stopniu triasowe piętro wodonośne. Pompowane wody kopalniane wykorzystywano częściowo na potrzeby własne zakładu oraz potrzeby komunalne Trzebini i Chrzanowa, a ich nadmiar kierowany był do cieku powierzchniowego – potoku Wodna będącego lewobrzeżnym dopływem potoku Luszówka w zlewni potoku Chechło. W roku 2009 zaprzestano eksploatacji złoża rud cynku i ołowiu. Naturalnym następstwem takiej sytuacji jest zaprzestanie odwadniania wyrobisk kopalni lub jego ograniczanie. W konsekwencji następuje powolny proces odbudowy zwierciadła w zbiorniku wód podziemnych. Ilość wód triasowych dopływających do wyrobisk kopalni Trzebionka oraz ich jakość na przestrzeni lat podlegały znacznym zmianom. W etapie końcowym eksploatacji wody kopalniane pompowane szybem „Włodzimierz” wykazywały podwyższoną mineralizację na poziomie 700–800 mg/dm³. Mineralizacja tych wód związana była głównie z siarczanami (blisko 250 mg/dm³) oraz wapniem i magnezem. Obecnie

(2012 r.) mineralizacja wód kopalnianych uległa obniżeniu do poziomu 400–500 mg/dm³, a stężenie siarczanów sięga 140–200 mg/dm³. Odczyn wód poziomu triasowego kształtuje się na poziomie 6,7–7,7. Badania chemizmu wód dołowych nie wykazują wysokich zawartości ołowiu, cynku, żelaza oraz manganu. Analiza przeprowadzona we wcześniejszych latach wykazała, że teoretycznie istnieją możliwości energetycznego wykorzystania wód dołowych kopalni Trzebieńka zarówno z uwagi na wielkość energii możliwą do pozyskania, jak też skład fizykochemiczny wody, z zastosowaniem wymiennika pośredniego, co uzasadniałoby jednocześnie kontynuację procesu odwadniania (Kleta i in. 2000; Karczmarczyk 2003; Kłojzy-Karczmarczyk i in. 2006).

Wody powierzchniowe rzeki Chechło charakteryzują się znaczną zmiennością mineralizacji i składu chemicznego. Według analiz próbek wód pobranych w początkowym biegu rzeki są to wody generalnie dobrej jakości i wykazują niską mineralizację rzędu 160 mg/dm³ (próbka Chechło 1; tab. 1). Podstawowymi składnikami są chlorki, wodorowęglany oraz wapń. W próbkach pobranych poniżej oczyszczalni ścieków w Chrzanowie zdecydowanie wzrasta mineralizacja powyżej 700 mg/dm³ (próbka Chechło 2; tab. 1). Podstawowe składniki tych wód to siarczany, wodorowęglany oraz wapń i magnez. Odczyn wód rzeki Chechło kształtuje się w granicach 7,0–7,7.

2. Założenia przyjęte do analizy

Zrzut wysokozmineralizowanych wód dołowych wpływa niewątpliwie na zmianę jakości wód odbiornika bez względu na jego pierwotną charakterystykę (Szczepański 2004; Szczepański, Rózkowski 2007; Kłojzy-Karczmarczyk 2012). Wykorzystanie wód dołowych w różnorodnych celach technologicznych (m.in. energetycznych oraz socjalno-bytowych) będzie zmieniać ich parametry, a zatem potencjalnie zmieniać się może – w takim przypadku – dodatkowo charakter przemian fizycznych i chemicznych w wodach rozważanego odbiornika. Warunkiem stawianym przez sektor gospodarczy dla wykorzystania wody dołowej w celach energetycznych jest jej odpowiednia temperatura, skład fizykochemiczny oraz wystarczająca wydajność. W wyniku zastosowania wody dołowej jako dolnego źródła dla pompy ciepła następować będzie obniżenie jej temperatury w granicach od 3 do 6°C w zależności od wydajności, a przy realizacji niestandardowych rozwiązań wielkość ta może wzrastać dwukrotnie. Temperatura wody jest podstawowym czynnikiem wpływającym na przebieg procesów hydrogeochemicznych, a wraz z jej obniżaniem lub wzrostem zmienia się charakter przemian.

Temperatura pierwotna wód dołowych została przyjęta na poziomie 12°C, a następnie wielkość ta została obniżona o 6°C. Analizowano potencjalną zmienność chemizmu przy wprowadzaniu wód kopalnianych o założonej zmiennej temperaturze do wód powierzchniowych o temperaturze 12°C, charakterystycznej dla okresu letniego, oraz o temperaturze 4°C charakterystycznej dla okresu zimowego (temperatury dla podanych okresów według Wiejaczki 2007). Analiza została przeprowadzona przy zdecydowanie uogólnionych zało-

zeniach, posiada zatem orientacyjny charakter i pokazuje tendencje zmian. Symulację efektu hydrogeochemicznego mieszania roztworów wodnych w zmiennych zakresach temperatur prowadzono z wykorzystaniem programu PHREEQC (Parkhurst, Appelo 2003). W pracach modelowych uwzględniono szereg parametrów fizykochemicznych, takich jak temperatura, pH, Eh oraz stężenie Cl, SO₄, HCO₃, NO₃, NO₂, NH₄, F, Na, K, Ca, Mg, Fe, P, B, Mn, Ba, Al, Zn, Pb, Sr, Cu, Cd, Li. Założono stałe warunki Eh i pH. Odczyn wód przyjęto na poziomie charakterystycznym dla roztworów rzeczywistych (tab. 1), natomiast warunki utleniająco-redukcyjne ustalono w granicach charakterystycznych dla środowiska utleniającego na poziomie Eh = +0,3 V. Symulację efektu mieszania wód o różnym składzie chemicznym prowadzono przy stosunku objętościowym wód kopalnianych do wód powierzchniowych 1:1. Zestawienie analizowanych mieszanin roztworów wodnych przedstawiono w tabeli 1.

TABELA 1. Zestawienie próbek wód przyjętych do analizy w procesie mieszania roztworów wodnych z założeniem obniżania temperatury wód dołowych

TABLE 1. List of water samples taken for analysis in the process of mixing aqueous solutions on the assumption of reduced mine waters' temperature

Numer próbki	Charakterystyka roztworu wodnego	Typ hydrogeochemiczny*	
1.	Wody kopalniane ZG Trzebieńka; <i>temp.</i> 12°C; M = 800 mg/dm ³ , pH = 7,1	SO ₄ -HCO ₃ -Ca-Mg	
2.	Wody kopalniane ZG Trzebieńka; <i>temp.</i> 6°C		
3.	Woda z rzeki Chechło (Chechło 1); <i>temp.</i> 12°C woda niskozmineralizowana M = 154 mg/dm ³ , pH = 7,0	Cl-HCO ₃ -Ca	
4.	Woda z rzeki Chechło (Chechło 1); <i>temp.</i> 4°C		
5.	Woda z rzeki Chechło (Chechło 2); <i>temp.</i> 12°C woda o podwyższonej mineralizacji M = 704 mg/dm ³ , pH = 7,7	SO ₄ -HCO ₃ -Cl- Ca-Mg-Na	
6.	Woda z rzeki Chechło (Chechło 2); <i>temp.</i> 4°C		
7.	Roztwory 1:1	Wody kopalniane (<i>temp.</i> 12°C) + Chechło 1 (<i>temp.</i> 12°C)	SO ₄ -HCO ₃ -Ca-Mg
8.		Wody kopalniane (<i>temp.</i> 12°C) + Chechło 1 (<i>temp.</i> 4°C)	
9.		Wody kopalniane (<i>temp.</i> 6°C) + Chechło 1 (<i>temp.</i> 12°C)	
10.		Wody kopalniane (<i>temp.</i> 6°C) + Chechło 1 (<i>temp.</i> 4°C)	
11.		Wody kopalniane (<i>temp.</i> 12°C) + Chechło 2 (<i>temp.</i> 12°C)	SO ₄ -HCO ₃ -Ca-Mg
12.		Wody kopalniane (<i>temp.</i> 12°C) + Chechło 2 (<i>temp.</i> 4°C)	
13.		Wody kopalniane (<i>temp.</i> 6°C) + Chechło 2 (<i>temp.</i> 12°C)	
14.		Wody kopalniane (<i>temp.</i> 6°C) + Chechło 2 (<i>temp.</i> 4°C)	

* Typ hydrogeochemiczny według Szczukariewa-Priklóńskiego (Klojzy-Karczmarczyk 2012)

3. Analiza efektu mieszania wód w warunkach obniżonej temperatury

Procesy kształtujące skład chemiczny wód podziemnych i powierzchniowych uzależnione są od wielu warunków i parametrów. Założona w analizie zmiana temperatury decyduje między innymi o stanie równowagi i szybkości przebiegu reakcji rozpuszczania minerałów i gazów oraz warunkuje występowanie określonych form substancji w wodach (specjacji). W wyniku potencjalnego zrzutu wód kopalnianych o podwyższonej mineralizacji nastąpi niewątpliwie zmiana typu hydrogeochemicznego wód powierzchniowych, co było przedmiotem wcześniejszych rozważań (Klojzy-Karczmarczyk 2012), a wprowadzona klasyfikacja odzwierciedla ogólną charakterystykę chemiczną roztworu wodnego (tab. 1). W analizowanych wodach powierzchniowych o niskiej mineralizacji jonami dominującymi są chlorki, wodorowęglany oraz wapń. Wody powierzchniowe o podwyższonej mineralizacji wykazują natomiast charakterystyczną wielojonowość. Przy założeniu zrzutu wód kopalnianych do wód powierzchniowych, ich typ hydrogeochemiczny ulega zmianie w kierunku dominacji jonów charakterystycznych dla wód kopalnianych.

W warunkach obniżonej temperatury wód kopalnianych – a tym samym mieszanin roztworów wodnych – szczegółową analizą objęto zmienność specjacji (w szczególności siarczanów i wapnia) oraz nasycenie roztworów względem faz mineralnych. Wskaźniki te uzależnione są w dużej mierze od temperatury roztworu.

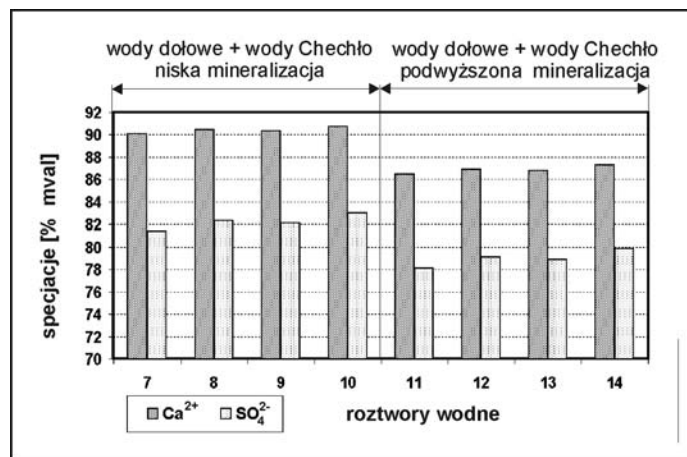
Wyniki przeprowadzonej symulacji z wykorzystaniem obliczeń programem PHREEQC wskazują, że w porównaniu z mieszaninami wód o niższej mineralizacji, w wodach zmieszanych o podwyższonej mineralizacji mniejszy jest udział jonów prostych (w tym przypadku o ok. 3–5 %) oraz wyższy pozostałych form (głównie jonów złożonych tworzących związki kompleksowe). Jednocześnie w roztworach o obniżonej temperaturze wzrasta udział jonów prostych (Ca^{2+} oraz SO_4^{2-}) w odniesieniu do całkowitego stężenia konkretnego składnika w wodzie. Wprowadzanie wód kopalnianych o obniżonej temperaturze do wód powierzchniowych będzie generować zatem dalszy wzrost udziału jonów prostych (o ok. 0,3–0,7 %) w całkowitej zawartości konkretnego składnika oraz równoczesne zmniejszanie udziału pozostałych jonów lub par jonowych (tab. 2, rys. 1).

W wyniku mieszania roztworów wodnych oraz zmiany temperatury następuje zmiana wskaźnika nasycenia roztworów względem poszczególnych faz mineralnych. Stan niedosycenia wody względem wybranej fazy mineralnej (wskaźnik nasycenia $\text{SI} < 0$) wskazuje na możliwość jej rozpuszczania, jeżeli występuje ona w ośrodku otaczającym. Stan przesylenia (wskaźnik nasycenia $\text{SI} > 0$) oznacza, że istnieje tendencja do wytrącania analizowanej fazy mineralnej z roztworu wodnego, przy braku możliwości jej rozpuszczania w konkretnych warunkach. Przeprowadzono analizę wskaźników nasycenia roztworów względem wybranych faz mineralnych – faz siarczanowych, węglanowych i halitu oraz związków glinu i manganu, przy potencjalnym zrzucie wód dołowych kopalni rud Zn-Pb do wód powierzchniowych (w stosunku objętościowym 1:1). Przeprowadzona analiza zmiany wskaźników nasycenia SI względem wybranych związków przedstawiona została na rysunkach 2a oraz 2b.

TABELA 2. Główne specjacje jonów wapnia i siarczanów w próbkach zmieszanych wód przy założeniu zmiennej temperatury (symulacja z wykorzystaniem programu PHREEQC)

TABLE 2. Main speciations of calcium and sulphate ions in samples of mixed waters, on the assumption of variable temperature (simulation using PHREEQC software)

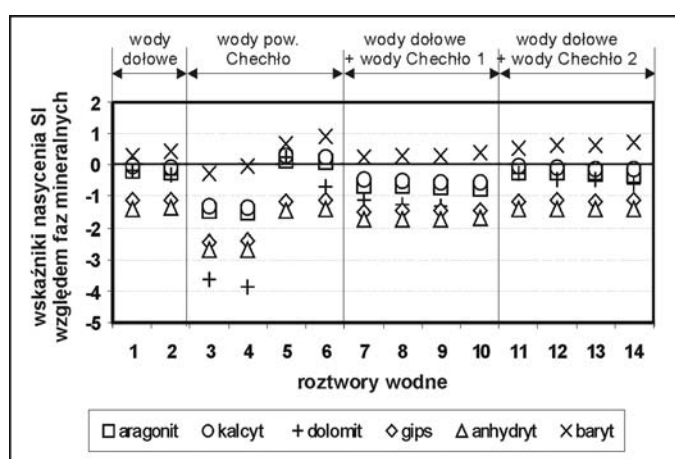
Specjacje	Wody dołowe (12°C) + + Chechło 1 (12°C)	Wody dołowe (12°C) + + Chechło 1 (4°C)	Wody dołowe (6°C) + + Chechło 1 (12°C)	Wody dołowe (6°C) + + Chechło 1 (4°C)
$Ca_{total} = 75,13 \text{ [mg/dm}^3\text{]}$				
Ca ⁺² [% mval]	90,09	90,46	90,35	90,72
$SO_4_{total} = 134,17 \text{ [mg/dm}^3\text{]}$				
SO ₄ ²⁻ [% mval]	81,40	82,33	82,12	82,98
Specjacje	Wody dołowe (12°C) + + Chechło 2 (12°C)	Wody dołowe (12°C) + + Chechło 2 (4°C)	Wody dołowe (6°C) + + Chechło 2 (12°C)	Wody dołowe (6°C) + + Chechło 2 (4°C)
$Ca_{total} = 112,61 \text{ [mg/dm}^3\text{]}$				
Ca ⁺² [% mval]	86,45	86,91	86,81	87,30
$SO_4_{total} = 235,14 \text{ [mg/dm}^3\text{]}$				
SO ₄ ²⁻ [% mval]	78,11	79,13	78,88	79,90



Rys. 1. Zmiana głównych specjacji jonów wapnia i siarczanów w próbkach zmieszanych wód w warunkach obniżonej temperatury

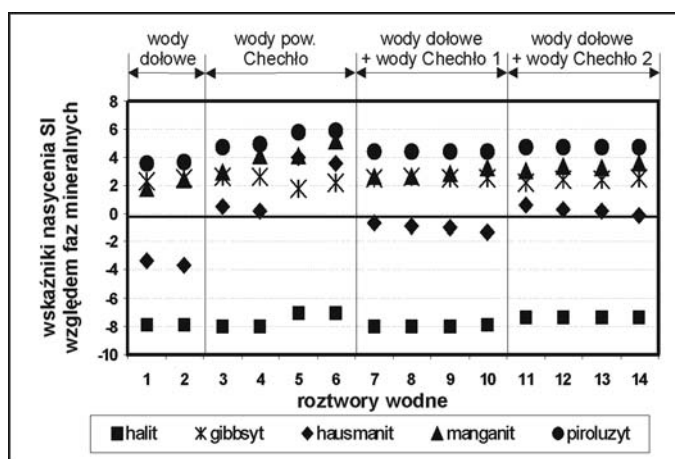
Fig. 1. Change of major speciations of calcium and sulphate ions in samples of mixed waters under decreasing temperature conditions

Analiza wykazała, że w efekcie mieszania przedmiotowych roztworów przy zróżnicowanych temperaturach następuje zmiana ich stanu nasycenia względem analizowanych faz mineralnych. W wyniku wprowadzenia wód kopalnianych do wód powierzchniowych o niskiej mineralizacji następować będzie zdecydowany wzrost nasycenia mieszaniny roztworów względem faz siarczanowych oraz węglanowych w odniesieniu do wartości charakterystycznych dla wód powierzchniowych (rys. 2a). Generalnie analizowane roztwory nadal znajdują się jednak w stanie niedosycenia, jedynie wskaźnik nasycenia względem barytu



Rys. 2a. Zmiany wskaźników nasycenia roztworów względem wybranych faz mineralnych z uwzględnieniem mieszania wód oraz zróżnicowania temperatur (obliczenia PHREEQC)

Fig. 2a. Changes in saturation indices of solutions of selected mineral phases including the mixing of water and temperature variation (PHREEQC calculations)



Rys. 2b. Zmiany wskaźników nasycenia roztworów względem wybranych faz mineralnych z uwzględnieniem mieszania wód oraz zróżnicowania temperatur (obliczenia PHREEQC)

Fig. 2b. Changes in saturation indices of solutions of selected mineral phases including the mixing of water and temperature variation (PHREEQC calculations)

wskazuje na możliwość wytrącania go z roztworu. W sytuacji wprowadzania schłodzonych wód kopalnianych do odbiornika (zarówno w warunkach letnich jak też zimowych) następować będzie nieznaczny wzrost nasycenia względem faz siarczanowych w odniesieniu do efektu wprowadzania wód o temperaturze pierwotnej oraz jednoczesne obniżenie nasycenia względem faz węglanowych.

W wyniku zrzutu wód kopalnianych do wód powierzchniowych o podwyższonej mineralizacji stan hydrogeochemiczny roztworów wynikowych kształtować się będzie nieco inaczej. Generalnie obserwowany jest stan przesylenia roztworów wejściowych dolomitem oraz kalcytem, co sugeruje możliwość ich wytrącania z roztworu. Po teoretycznym wprowadzeniu wód kopalnianych do wód powierzchniowych obserwuje się nieznaczne obniżenie wskaźników nasycenia, a przy założeniu obniżania temperatury wód dołowych o 6°C stan nasycenia węglanami zbliża się do granic równowagi, zarówno w miesiącach letnich jak też zimowych. Wskaźnik nasycenia względem faz siarczanowych w warunkach obniżonej temperatury nieznacznie wzrasta, ale nie prowadzi do zmian stanu nasycenia, z wyjątkiem barytu, który wykazuje tendencje do wytrącania w każdym z analizowanych przypadków.

Analizie hydrogeochemicznej poddano ponadto fazy mineralne z grupy tlenków manganu (piroluzyt, manganit oraz hausmanit) a także glinu (gibbsyt), tworzone w wyniku symulacji programem PHREEQCE (rys. 2b). Pozostałe związki, w tym związki żelaza, pozostają generalnie w stanie zdecydowanego niedosycenia w roztworze. Wszystkie analizowane roztwory pozostają ponadto w stanie znacznego niedosycenia halitem, co decyduje o potencjalnej możliwości ich wzbogacania w jony chlorkowe, a zmiana temperatury nie ma w tym przypadku istotnego znaczenia.

We wszystkich analizowanych roztworach wodnych istnieje tendencja do wytrącania związków manganu i glinu. Wraz z obniżaniem temperatury stan nasycenia związkami glinu nieznacznie wzrasta w analizowanych przypadkach. Związki manganu wykazują natomiast zróżnicowany obraz zmian w warunkach obniżania temperatury. Współwystępujące często w warunkach naturalnych manganit i piroluzyt, podobnie jak związki glinu, w każdym przypadku wykazują tendencje do wytrącania, która nieznacznie wzrasta w warunkach niższej temperatury (o wartość rzędu kilku %). Symulacje przeprowadzone programem PHREEQC wykazały natomiast odmienną tendencję w przypadku nasycenia roztworów hausmanitem, gdzie wraz z obniżaniem temperatury nasycenie to maleje. Takie zróżnicowanie form manganu i ich rozpuszczalności związane jest niewątpliwie z procesami, o których decyduje szereg parametrów środowiskowych, głównie założone warunki Eh i pH oraz współwystępowanie innych związków i form jonowych.

Podsumowanie i wnioski

W warunkach górniczych konieczne są odwadnianie wyrobisk oraz zrzut wód dołowych do wód powierzchniowych o zróżnicowanej mineralizacji i temperaturze. Zarówno na etapie eksploatacji złoża, jak też po jej zaprzestaniu – czyli w fazie likwidacji – istnieje możliwość

wykorzystania wód dołowych jako niskotemperaturowego źródła dla sprężarkowych pomp ciepła, co prowadzić będzie do obniżenia ich temperatury, najczęściej w granicach od 3 do 6°C w zależności od wymaganej wydajności.

Proces mieszania wód o różnym składzie chemicznym będzie prowadzić do zmian charakterystyki hydrogeochemicznej roztworów wynikowych, a obniżenie temperatury wód kopalnianych w analizowanym zakresie nie będzie miało istotnego wpływu na jej kształtowanie. W wyniku przeprowadzonej symulacji z wykorzystaniem programu PHREEQC stwierdzono, że w wodach o podwyższonej mineralizacji zauważa się mniejszy udział jonów prostych (wapnia i siarczanów) oraz wyższy pozostałych form w porównaniu z wodami o niższej mineralizacji. Przy wprowadzaniu wód kopalnianych o obniżonej temperaturze do wód powierzchniowych, w każdym przypadku przewidywany jest dalszy wzrost udziału jonów prostych w całkowitej zawartości konkretnego składnika.

W efekcie potencjalnego zrzutu wód kopalnianych do wód powierzchniowych o niskiej mineralizacji, nastąpić będzie wzrost nasycenia mieszaniny roztworów względem faz siarczanowych oraz faz węglanowych. Przy zrzucie schłodzonych wód kopalnianych wskaźniki nasycenia w wodach odbiornika także znacząco ulegną zmianie, ale będą nieco bliższe wartościom początkowym, charakterystycznym dla wód o niższej mineralizacji. Natomiast w przypadku zrzutu wód kopalnianych do cieku prowadzącego wody o podwyższonej mineralizacji, schładzanie wody dołowej prowadzić będzie do zmniejszenia stanu nasycenia roztworu fazami węglanowymi, co skutkuje obniżeniem tendencji do ich wytrącania z roztworu. We wszystkich roztworach wodnych istnieje możliwość wytrącania związków manganu i glinu.

Generalnie, na podstawie przeprowadzonych symulacji przewiduje się, że nasycenie wód zmieszanych względem faz mineralnych (poza węglanowymi) w warunkach obniżonej temperatury będzie nieznacznie wzrastać w odniesieniu do wartości uzyskanych przy zrzucie wód o temperaturze pierwotnej. Proces ten nie będzie jednak prowadzić do zdecydowanej zmiany ich stanu nasycenia. Wyraźne zmiany jakości wód powierzchniowych są wynikiem samego zrzutu wód kopalnianych, a ich dodatkowe schładzanie w rozpatrywanym zakresie temperatur nie będzie prowadzić do pogorszenia ich stanu.

W pracy przedstawiono wyniki symulacji zmiany chemizmu wód powierzchniowych o niskiej, a także o podwyższonej mineralizacji, na przykładzie roztworów rzeczywistych (rzeka Chechło), będących potencjalnym odbiornikiem zrzutu wód dołowych kopalni rud cynku i ołowiu Trzebionka. Wykonana w pracy analiza oparta jest zatem na konkretnych roztworach z rejonu Trzebini, a uzyskane wyniki odnoszą się do tego obszaru. Przeprowadzenie analogicznej analizy dla innych roztworów, z innych obszarów o odmiennej charakterystyce fizykochemicznej i temperaturze może wykazać odmienne tempo i charakter przemian, również w warunkach obniżonej temperatury.

Przeprowadzona we wcześniejszych latach analiza wykazała możliwość energetycznego wykorzystania wód dołowych kopalni Trzebionka, z uwagi na wielkość energii możliwą do pozyskania (Kłojzy-Karczmarczyk i in. 2006). Wyniki symulacji przedstawione w prezentowanej pracy wykazały brak negatywnego oddziaływania zastosowania systemu grzewczego z pompą ciepła na jakość środowiska hydrogeochemicznego, oczywiście w analizowanym przypadku i przy przyjętych założeniach.

Literatura

- BANKS i in. 2003 – BANKS D., SKARPHAGEN H., WILTSHIRE R., JESSOP C., 2003 – Mine water as a resource: space heating and cooling via use of heat pumps. *Land Contamination & Reclamation*, 11 (2), p. 191–198.
- BUJAKOWSKI i in. 2005 – BUJAKOWSKI W., BARBACKI A., PAJĄK L., 2005 – Możliwości wykorzystania niskotemperaturowych wód w kąpieliskach termalnych w rejonie Krakowa. *Polityka Energetyczna* t. 8, z. 2, s. 77–94, Wyd. IGSMiE PAN.
- CZOP i in. 2003 – CZOP M., MOTYKA J., SZUWARZYŃSKI M., 2003 – Zmiany stężenia siarczanów w wodach dopływających do kopalni „Trzebieńka” podczas pierwszego etapu zatapiania. *Współczesne Problemy Hydrogeologii*, Tom XI, cz. 2, s. 107–110, Gdańsk.
- FRĄCZEK R., 2005 – Wpływ likwidacji ZG Trzebieńka na zmianę warunków hydrogeologicznych triasowego zbiornika wód podziemnych. *Współczesne Problemy Hydrogeologii*, Tom XII, s. 197–202, Toruń.
- ĞŁUSZEK A., MAGIERA J., 2008 – Możliwości konwersji energii słonecznej do energii ciepłej w warunkach polskich. *Polityka Energetyczna* t. 11, z. 2, s. 41–49, Wyd. IGSMiE PAN.
- GNATOWSKA R., 2009 – Formalno-prawne aspekty rozwoju odnawialnych źródeł energii. *Polityka Energetyczna* t. 12, z.2/2, s.131–142, Wyd. IGSMiE PAN.
<http://www.nfosigw.gov.pl/>
- KARCZMARCZYK A., 2003 – Pompa ciepła a projektowanie nowych systemów grzewczych. *Polski Instalator* 6.
- KLETA H., ŻYLIŃSKI R., KARCZMARCZYK A. 2000 – Odtwarzalna energia likwidowanych kopalń. [W:] *Budownictwo podziemne 2000*. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków, s. 308 – 313.
- KŁOZY-KARCZMARCZYK B., 2012 – Symulowany efekt hydrogeochemiczny mieszania wód kopalnianych oraz powierzchniowych w rejonie Trzebini. *Przegląd Górniczy* nr 3, s.132–136.
- KŁOZY-KARCZMARCZYK B., KARCZMARCZYK A., MAZUREK J., 2006 – Możliwości wykorzystania wód kopalnianych jako dolnego źródła dla pompy ciepła na przykładzie kopalni Trzebieńka. *Polityka Energetyczna* t. 9, z. spec., s. 73–80, Wyd. IGSMiE PAN, Kraków.
- MAŁOLEPSZY Z., 2003 – Man-made, low temperature geothermal reservoirs in abandoned workings of underground mines on example of Nowa Ruda cola mine, Poland. *Proc, International Geothermal Conf (Sept 2003)*, Reykjavik, Iceland, p. 23–29.
- PARKHURST D.L., APPELO C.A.J., 2003 – User’s Guide to PHREEQC (Version 2). A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations.
- SOLIK-HELIASZ E., 2010 – Geothermal energy resources in waters from subsurface hard coal, zinc and lead ore mines in the Upper Silesian Coal Basin. *Archives of Mining Science*, vol. 55, no 4, s. 961–972.
- SZCZEPAŃSKI A., 2004 – Wpływ górnictwa na środowisko wodne. *Przegląd Geologiczny* nr 52, 10, s. 968–971.
- SZCZEPAŃSKI A., RÓŻKOWSKI A., 2007 – Wody kopalniane w obszarach intensywnej eksploatacji górniczej. [W:] *Hydrogeologia regionalna Polski*, t. 2: Wody mineralne, lecznicze i termalne oraz kopalniane (red. B. Paczyński i A. Sadurski), s. 146–180; PIG, Warszawa.
- WATZLAF G.R., ACKMAN T.E., 2006 – Underground Mine Water for Heating and Cooling using Geothermal Heat Pump Systems. *Mine Water and the Environment* 25, s. 1–14, IMWA Springer-Verlag.

WIEJACZKA Ł., 2007 – Dobowy cykl temperatury wody w rzece Ropie poniżej zbiornika retencyjnego w Klimkówce. *Monitoring Środowiska Przyrodniczego* nr 8, s. 91–98, Kieleckie Towarzystwo Naukowe, Kielce.

Beata KŁOJZY-KARCZMARCZYK

Expected changes in surface water chemistry following the discharge of mine waters under reduced temperature conditions

Abstract

In mining, the drainage of pits is necessary as well as the discharge of mine waters into surface waters of varying mineral composition and temperatures. The most common course of action is the direct discharge of mine water into surface watercourses. However, prior to its discharge, mine water can be used for various technological purposes which can change the parameters of both the discharge water and the receiving water. Both at the deposit mining stage and at the stage of mine closure, there are uses of mine water as a lower source for compression heat pumps. This decreases its temperature, usually in the range of 3° to 6°C depending on efficiency. This paper presents the results of simulations of changes in the surface water chemistry of low and increased mineralization as a result of mine water discharge from zinc and lead mines, analyzing initial temperature and decreased temperature due to the potential use of heat pumps. The process of mixing waters of different chemical composition undoubtedly leads to changes in the hydrogeochemical characteristics of the resulting solutions. The aim of the study presented in this paper was to examine whether a change in mine water temperature caused by its utilization for energy purposes has an impact on water quality in the receiving basin, and if so, to what extent. The results of simulations using PHREEQC calculations indicated that waters with high mineralization featured a smaller share of simple ions (calcium and sulphate) and other higher forms when compared to waters with lower mineralization. When introducing mine water with a low temperature into surface waters, in every case there was an increase in the share of simple ions in the total content of a particular component. As a result of the discharge of mine water into surface waters, especially with low mineralization, there was an increase in the saturation of solution mixtures versus sulphate and carbonate phases. In all aqueous solutions, there was a tendency of aluminium and manganese compound precipitation. Upon the discharge of chilled mine water, saturation rates in the water of the receiver also significantly changed, but they were somewhat closer to the initial values characteristic of waters with lower mineralization.

KEY WORDS: mine waters, heat pumps, lowering of temperature, surface waters, changing water chemistry