

Janusz Łomotowski

Podstawy teoretyczne procesu wymywania związków żelaza z gruntu

Zmiany jakości wód podziemnych występują najczęściej pod wpływem zanieczyszczeń antropogenicznych lub na skutek wymywania związków żelaza z gruntu. Odprowadzanie w sposób nieuporządkowany ścieków bytowo-gospodarczych, przemysłowych i pochodzących z gruntu, chemizacja rolnictwa, zanieczyszczenie atmosfery, w tym przede wszystkim kwaśne deszcze, odcieki z nieprawidłowo wykonanych lub eksploatowanych składowisk odpadów przemysłowych i komunalnych, to główne przyczyny antropogenicznych skażeń wód podziemnych substancjami chemicznymi. Zmiany jakości wód podziemnych w tym przypadku są efektem migracji zanieczyszczeń wraz z infiltrującymi do gruntu wodami powierzchniowymi. Większość domieszek pochodzących z tych źródeł nie występuje w naturalnych wodach podziemnych. Przez ustanowienie stref ochrony obszarów zasilania warstwy wodonośnej oraz podjęcie stosownych działań można chronić jakość zasobów wód podziemnych przed zanieczyszczeniami antropogenicznymi.

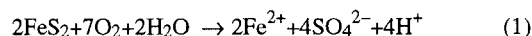
W przypadku wymywania związków żelaza z gruntu zmiany składu wód podziemnych są efektem samoistnie przebiegających procesów biochemicznych i chemicznych w warstwie wodonośnej. Procesy te wywołane są dynamicznymi zmianami zwierciadła wód podziemnych w obszarze oddziaływania ujęcia. Do zmian składu wód podziemnych dochodzi w wyniku samego poboru wody. Ustanowienie strefy ochronnej nie zapobiegnie pogorszeniu jakości wód podziemnych.

W wyniku procesu wymywania związków żelaza z gruntu bardzo często dochodzi do tak gwałtownych zmian stężeń związków żelaza i manganu w wodach podziemnych, że zmiany te nazywa się katastrofami żelazowo-manganowymi.

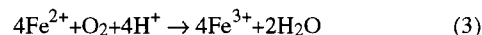
Celem pracy było przedstawienie podstaw teoretycznych procesu wymywania związków żelaza z gruntu.

Warunki sprzyjające wymywaniu związków żelaza z gruntu

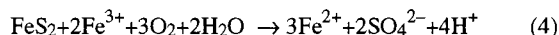
Wymywanie związków żelaza z gruntu związane jest z procesem utleniania siarczków żelaza, które bardzo trudno ulegają utlenianiu na drodze chemicznej pod wpływem tlenu atmosferycznego [1]. Zasadniczą rolę w inicjacji procesu wymywania mają chemolitoautotroficzne bakterie siarkowe z rodzaju *Thiobacillus* [2], które zdobywają energię metaboliczną utleniając siarczki lub siarkę elementarną do jonu siarczanowego. W początkowym etapie następuje rozwój bakterii *Thiobacillus delictus* i *Thiobacillus rubellus*, które utleniają jon siarczkowy i siarkę atomową zgodnie z reakcjami:



Bakterie te wykazują małą tolerancję w stosunku do nagromadzonych w gruncie produktów własnego metabolizmu – jonów wodorowych i żelaza. Bardzo szybko w gruncie zaczynają dominować kwasolubne bakterie z rodzaju *Thiobacillus thiooxidans* i *Thiobacillus ferrooxidans*, rozwijające się w środowisku glebowym nawet o silnie kwasowym odczynie (pH=1,5). Bakterie *Thiobacillus ferrooxidans*, jak również bakterie z rodzaju *Metalligenium* w środowisku kwasowym mają zdolność do utleniania jonów żelazawych do żelazowych według reakcji:



Jon żelazowy bardzo łatwo wchodzi w reakcję z pirytem, intensyfikując jego rozkład, zgodnie z reakcją:



Synteza biomasy z wolnego dwutlenku węgla wymaga dużej ilości energii. Utlenianie siarki elementarnej, jonu siarczkowego czy żelazawego jest energetycznie mało wydajne (ok. 390 J/mol utlenianego substratu). Bakterie dla zapewnienia swojego rozwoju muszą bardzo intensywnie utleniać mineralne substraty. Warunkiem rozwoju bakterii siarkowych jest zatem bardzo dobre natlenienie środowiska. Do intensywnego – samorzutnego – rozwoju bakterii siarkowych może dojść tylko w strefie aeracji pierwszych słabo izolowanych poziomów wodonośnych, gdyż przy tych warunkach zachodzi intensywna dyfuzja powietrza do gruntu. Rozwój bakterii siarkowych może być zahamowany w przypadku braku w strefie aeracji przyswajalnych przez drobnoustroje źródeł azotu i fosforu.

Azotowe sole mineralne, ze względu na dużą rozpuszczalność, nie występują w naturalnym środowisku warstwy wodonośnej. Jony amonowe, azotanowe lub azotynowe mogą do strefy aeracji dostawać się wraz z zanieczyszczeniami antropogenicznymi. Naturalnym źródłem azotu są związki organiczne zgromadzone w strefie aeracji, jako domieszki lub przewarstwienia w postaci namulów, torfu, węgla brunatnego. Fosfor w warstwach wodonośnych występuje najczęściej w postaci trudno rozpuszczalnych związków mineralnych – apatytów, fosforanów wapnia, glinu lub żelaza.

Zakwaszenie środowiska sprzyja rozwojowi bakterii siarkowych. Azot amonowy pod wpływem jonów wodorowych może być uwalniany na drodze wymiany jonowej ze związków humusowych lub minerałów ilastych obecnych w warstwie wodonośnej. Powstający w wyniku hydrolizy siarczanu żelazawego lub żelazowego kwas siarkowy powoduje rozkład węglanów oraz

minerałów zawierających fosfor. Uwalniane w wyniku tych reakcji fosforany i dwutlenek węgla są niezbędne dla rozwoju bakterii siarkowych.

Z powyższej analizy wynika, że intensywny rozwój bakterii siarkowych następować będzie przy dobrym napowietrzeniu ośrodka porowatego bogatego w związki siarki i żelaza, węglany, azot organiczny oraz mineralne związki fosforu. Warunki takie występują przede wszystkim:

- w pradolinach rzek [3],
- na terenach przyległych do torfowisk,
- na terenach o wysokim poziomie wód gruntowych, gdzie obserwowany jest proces glejowy,
- na zwałowiskach [4], w wyrobiskach i terenach przyległych do odkrywkowych kopalń węgla brunatnego [5],
- w kopalniach i terenach przyległych do hałd węgla kamiennego [6],
- na terenach przyległych do kopalni siarki rodzimej.

Fazy procesu wymywania związków żelaza

Proces wymywania związków żelaza z gruntu przebiega w trzech fazach [3,7,8]:

- faza pierwsza, w której nie obserwuje się istotnych zmian w składzie jakości wód podziemnych,
- faza druga, w której następuje gwałtowne pogorszenie jakości wód podziemnych,
- faza trzecia, w której następuje systematyczne zmniejszanie stężeń związków żelaza w wodach podziemnych, przy znacznych chwilowych wahanich ich wartości.

Warstwę wodonośną, w której zachodzi zjawisko wymywania, można podzielić na dwie strefy: aktywną i pasywną. Aktywną strefą wymywania będzie objętość warstwy wodonośnej, w której następują dynamiczne zmiany zwierciadła wód podziemnych, spowodowane powstawaniem wokół ujęcia leja depresyjnego, natomiast strefą pasywną będzie pozostała objętość eksploatowanej warstwy wodonośnej. W aktywnej strefie wymywania, wskutek eksploatacji ujęcia, dochodzi do powstania strefy aeracji. Przy sprzyjającej budowie chemicznej warstwy wodonośnej dochodzi do utlenienia siarczoków do siarczanu żelazowego lub żelazowego. Produkty tych reakcji będą deponowane w aktywnej strefie wymywania, przy niskim poziomie wód podziemnych, i ługowane z niej, gdy podniesie się poziom wód podziemnych. W pasywnej

strefie wymywania nigdy nie powstaje strefa aeracji, a zatem nie dochodzi do biochemicznego utleniania siarczoków zawartych w gruncie. Z tej strefy związki żelaza i manganu mogą być wymywane tylko przez związki powstające w strefie aktywnej, tj. agresywny dwutlenek węgla, kwas siarkowy pochodzący z hydrolizy siarczanu żelazowego lub żelazowego, jony żelazowe. Przyjęcie podziału warstwy wodonośnej na dwie strefy wymywania pozwala w prosty sposób wytłumaczyć powstawanie charakterystycznych faz procesu wymywania związków żelaza z gruntu.

W pierwszej fazie wymywania wokół ujęcia powstaje lej depresyjny. Wody podziemne kontaktują się tylko z pasywną strefą wymywania, wskutek czego nie obserwuje się istotnych zmian składu tych wód. Druga faza zjawiska wymywania rozpoczyna się z chwilą, gdy na ujęciu dochodzi do systematycznego podnoszenia się zwierciadła naturalnych wód podziemnych. W przypadku ujęć brzegowych lub infiltracyjnych, zlokalizowanych w pradolinach rzek, związane jest to z gwałtownym podwyższeniem się stanu wód powierzchniowych w okresie powodzi. Następuje rozpuszczanie nagromadzonych w strefie aktywnej produktów reakcji utleniania siarczoków żelaza, a te, przedostając się do strefy pasywnej z filtrującą wodą, inicjują reakcje rozpuszczania obecnych tam minerałów. O szybkości wzrostu stężeń żelaza w wodach podziemnych w tej fazie decyduje szybkość podnoszenia się zwierciadła wód podziemnych, intensywność zjawisk biochemicznych, do jakich dochodzi w pierwszej fazie zjawiska w strefie aktywnej, oraz zawartość minerałów podatnych na wymywanie w strefie pasywnej.

Wykazano, że zmiany stężeń żelaza, obserwowane w drugiej fazie zjawiska wymywania, można modelować następującą funkcją paraboliczną [8]:

$$C^{\text{Fe}}(t) = C^{\text{Fe}}(0) + \alpha t \quad (5)$$

gdzie:

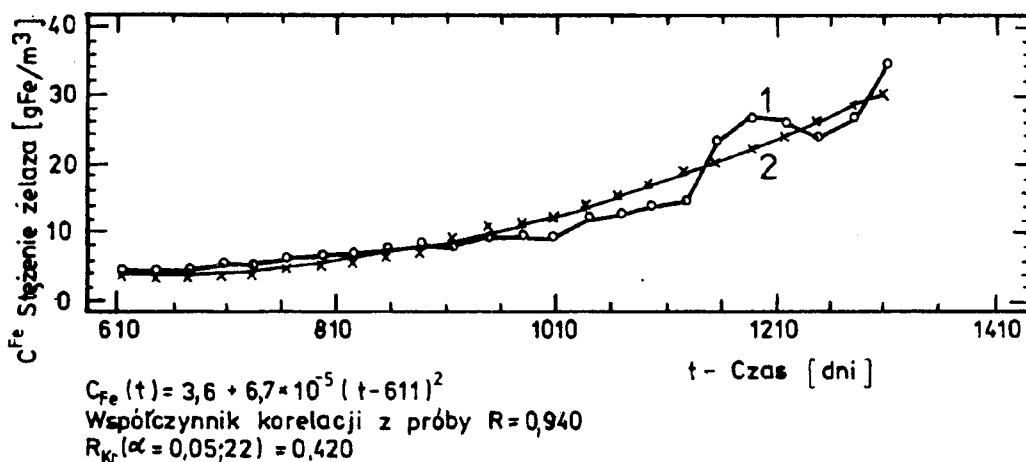
$C^{\text{Fe}}(t)$ – stężenie żelaza po czasie t ,

$C^{\text{Fe}}(0)$ – stężenie żelaza w chwili rozpoczęcia drugiej fazy wymywania,

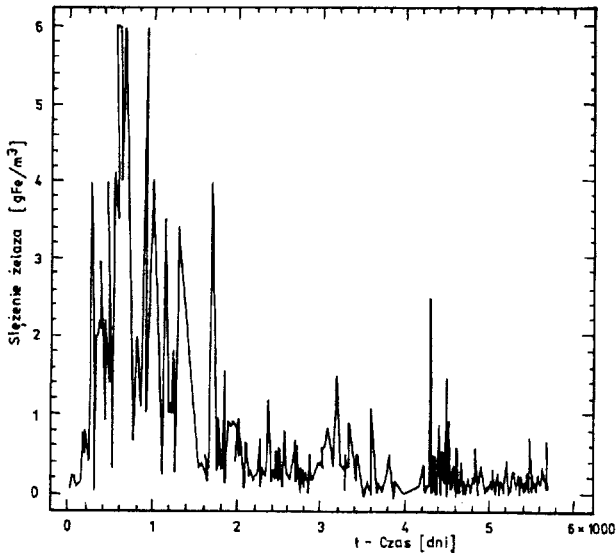
α – stała doświadczalna,

t – czas obserwacji.

Na rysunku 1 przedstawiono, obserwowane na ujęciu w Zawadzie koło Zielonej Góry, średnie miesięczne stężenia żelaza w drugiej fazie wymywania związków żelaza z gruntu oraz wartości wyliczone w oparciu o model empiryczny. Widać dużą zgodność modelu z pomiarami.



Rys. 1. Obserwowane (1) i wyliczone (2) z modelu średnie miesięczne stężenia związków żelaza w drugiej fazie procesu jego wymywania z gruntu na ujęciu w Zawadzie koło Zielonej Góry



Rys. 2. Obserwowane chwilowe stężenia związków żelaza w wodach podziemnych na ujęciu w Legnicy-Przybkowie w latach 1961–1976

Obserwacje prowadzone na ujęciu w Legnicy-Przybkowie wykazały, że czas trwania wzrostu stężeń związków żelaza w wodach podziemnych, wskutek podwyższenia się zwierciadła wód podziemnych, jest w przybliżeniu równy czasowi dopływu wody z najdalej odległego punktu warstwy wodonośnej, na który oddziałuje lej depresyjny ujęcia. Na tym ujęciu stwierdzono także, że zjawisko wymywania związków żelaza z gruntu ma ograniczony zasięg. Ujęcie to było systematycznie rozbudowywane. W roku 1961 wybudowano stawy infiltracyjne i nowy ciąg lewarowy. Po zakończeniu tych inwestycji i rozpoczęciu eksploatacji obserwowano intensywny proces wymywania związków żelaza z gruntu (rys.2). W latach 1976+1981 dokonano dalszej rozbudowy ujęcia infiltracyjnego. W czasie eksploatacji nowego ujęcia intensywne wymywanie związków żelaza z gruntu zachodziło tylko na obszarze, na którym nie było bezpośredniego oddziaływania depresji starego ujęcia. Fakty te potwierdzają prawidłowość przyjętych założeń o istnieniu aktywnej i pasywnej strefy wymywania związków żelaza z gruntu.

Trzecia faza zjawiska wymywania związków żelaza z gruntu wywołana jest ciągłymi zmianami zwierciadła wód podziemnych w strefie aktywnej. Podniesieniu się zwierciadła wód podziemnych towarzyszy wzrost ilości wypłukiwanych związków żelaza z aktywnej strefy wymywania, natomiast wzrost depresji w obszarze ujęcia hamuje ten proces. Należy jednak zauważyć, że stężenia związków żelaza w wodach podziemnych nie są w sposób ścisły skorelowane ze stanami zwierciadła wód podziemnych. Jest to spowodowane tym, że o chwilowym stężeniu w danym punkcie warstwy wodonośnej decydują wszystkie strumienie wody dopływające do tego punktu z obszaru oddziaływania ujęcia. Ponieważ czas dopływu poszczególnych strumieni wody jest różny, obserwowane chwilowe stężenie jest średnim stężeniem wynikającym z bilansu ładunków wprowadzanych przez wszystkie strumienie wody dopływające w danej chwili do studni ujęciowej.

Zmiany poziomu położenia zwierciadła wód podziemnych obserwowane w dłuższym okresie dobrze opisuje suma funkcji harmoniczných. Można wykazać, że w przypadku, gdy zwierciadło wód podziemnych będzie zmieniało się zgodnie z dowolną funkcją okresową, to ilości związków żelaza wymyte z warstwy wodonośnej w kolejnych okresach tworzą malejący postęp geometryczny. Wartości średnie stężeń obserwowane w wodach podziemnych w poszczególnych okresach w trzeciej fazie wymy-

wania związków żelaza z gruntu tworzyć będą ciąg geometryczny opisany formułą:

$$C^{\text{Fe}}(n) = C^{\text{Fe}}(1) \exp[-\beta(n-1)T_{\text{okr}}] \quad (6)$$

gdzie:

$C^{\text{Fe}}(n)$ – średnie stężenie żelaza obserwowane w n -tym okresie,

$C^{\text{Fe}}(1)$ – średnie stężenie żelaza obserwowane w pierwszym okresie,

β – stała szybkości wymywania związków żelaza z gruntu,

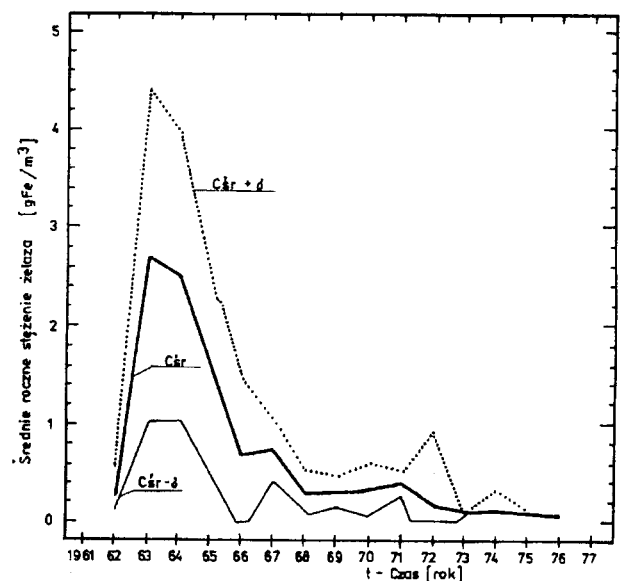
T_{okr} – długość okresu, z którego uśredniane są stężenia żelaza,

n – liczba porządkowa analizowanego okresu.

Na ujęciach infiltracyjnych z naturalną infiltracją brzegową zmiany zwierciadła wód podziemnych związane są ze stanami wód w rzece. Dla tego typu ujęć charakterystycznym okresem uśrednienia stężeń jest rok kalendarzowy. Na rysunku 2 przedstawiono obserwowane zmiany stężeń żelaza w wodach podziemnych w latach 1961+1976 na ujęciu w Legnicy-Przybkowie. Z przedstawionych danych widać, jak duże fluktuacje występują w czasie trzeciej fazy wymywania związków żelaza z gruntu.

Na rysunku 3 przedstawiono wartości średnich rocznych stężeń żelaza w wodach podziemnych. Widoczna jest wyraźna tendencja do obniżania stężeń żelaza.

Analizie poddano wyniki badań stężeń żelaza w wodach podziemnych z ujęć w Zgorzelcu, Zawadzie koło Zielonej Góry i Legnicy-Przybkowie. Na ujęciach tych obserwowano zjawisko wymywania związków żelaza z gruntu. Określono, że stała szybkości wymywania związków żelaza z gruntu (β) dla tych obiektów zmieniała się w przedziale od $8,708 \cdot 10^{-4} \text{ d}^{-1}$ do $2,233 \cdot 10^{-4} \text{ d}^{-1}$, przy wartości średniej $5,068 \cdot 10^{-4} \text{ d}^{-1}$. Dla tych stałych czasowych czasy połowicznego wymywania związków żelaza z gruntu wynoszą odpowiednio: 769 d, 3.104 d oraz 1.368 d. Na ujęciach, gdzie obserwuje się zjawisko wymywania związków żelaza z gruntu, obniżenie o połowę średnich rocznych stężeń żelaza w wodach podziemnych następuje średnio w czasie około 3,7 roku. W oparciu o podane wartości stałej β można prognozować trend zmian stężeń żelaza w wodach podziemnych w trzeciej fazie procesu jego wymywania.



Rys. 3. Zmiany średnich rocznych stężeń związków żelaza w wodach podziemnych na ujęciu w Legnicy-Przybkowie w latach 1961–1976

Aspekty technologiczne wymywania związków żelaza z gruntu

Wody podziemne, których skład ulega zmianie pod wpływem wymywania związków żelaza z gruntu, są wodami wymagającymi rozbudowanych technologii uzdatniania. Jest to spowodowane następującymi czynnikami:

- dużą zmiennością składu; na ujęciu w miejscowości Olendry w województwie tarnobrzeskim stężenia związków żelaza zmieniły się w przedziale od 3,2 do 16,0 gFe/m³, manganu od 0,2 do 1,2 gMn/m³, a siarkowodoru od wartości śladowych do 8,0 gH₂S/m³, w czasie 250 pomiarów wykonywanych co 6 godzin. Wody z tego ujęcia nie można było uzdatnić nawet przy trójstopniowej filtracji z prędkością do 2 m/h, przy wstępnej alkalizacji oraz dozowaniu środków utleniających – podchlorynu sodu i nadmanganianu potasu. Ujęcie to zostało wyłączone z eksploatacji ze względów ekonomicznych i technologicznych,

- występowaniem związków żelaza i manganu w postaci trudno strącalnej, siarczanowej, lub związków chelatowych, które powstają w aktywnej strefie wymywania w wyniku niepełnego rozkładu obumarłej masy bakteryjnej. Związki humusowe mogą także pochodzić z materii organicznej wchodzącej w skład warstwy wodonośnej. W badaniach na ujęciach w Legnicy-Przybkowie, Olendrach, Zgorzelcu i Wrocławiu wykazano, że wraz ze wzrostem stężeń związków żelaza i manganu w wodach podziemnych rośnie barwa naturalna wody oraz zawartość związków humusowych,

- wysoką kwasowością wody,
- okresowym występowaniem siarkowodoru i azotu amonowego w wodzie.

W badaniach prowadzonych w Legnicy-Przybkowie oraz w Zgorzelcu stwierdzono, że po kilkudziesięcioletniej eksploatacji ujęć w trzeciej fazie wymywania, przy podnoszeniu się zwierciadła wód podziemnych, wzrasta stężenie związków manganu w wodach podziemnych przy stabilnym poziomie stężeń związków żelaza. Prawdopodobnie jest to efektem odkładania się, przy dużych depresjach, w niższej położonych partiach aktywnej strefy wymywania związków manganu (IV), które następnie są redukowane przez jony żelazawe, siarkowodor lub jony siarczkowe, pochodzące z górnych warstw aktywnej strefy wymywania.

Intensywność wymywania związków żelaza z gruntu zależy od zasięgu i wielkości leja depresyjnego powstającego wokół ujęcia. Zmniejszenie zakresu dynamicznych zmian poziomu zwierciadła wód podziemnych wpływa korzystnie na stabilność składu ujmowanej wody. Można to osiągnąć przez budowę obie-

któw sztucznej infiltracji. Sztuczna infiltracja za pomocą basenów infiltracyjnych, rowów lub zalewisk, w pewnym zakresie pozwala na kontrolę szybkości opadania i podnoszenia się zwierciadła wód podziemnych. Umożliwia to kontrolowanie intensywności procesu wymywania związków żelaza z warstwy wodonośnej oraz szybsze uzyskanie stabilności składu wód podziemnych.

Podsumowanie

Wymywanie związków żelaza z gruntu może spowodować daleko idące zmiany w składzie wód podziemnych. Na etapie dokumentowania zasobów wód podziemnych, w oparciu o budowę geochemiczną warstwy wodonośnej, należy określić prawdopodobieństwo wystąpienia na danym ujęciu zjawiska wymywania związków żelaza z warstwy wodonośnej. W przypadku stwierdzenia potencjalnego zagrożenia, na etapie projektowania stacji uzdatniania wody, należy przewidzieć scenariusz modyfikacji układu technologicznego, w zależności od intensywności zmian w składzie wód podziemnych.

LITERATURA

1. R.T. LOWSON: Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen. Chemical Reviews, 1982, Vol. 82, No. 5, pp 468-497.
2. A. CHMIEL: Biotechnologia. Podstawy mikrobiologiczne i biochemiczne. PWN, Warszawa 1994.
3. T. BŁASZYK, J. GÓRSKI: Zmiany jakości wód podziemnych w warunkach intensywniej eksploatacji. Wydawnictwo Akcydensowe, Warszawa 1978.
4. A. GRABIŃSKI, T. GABRYŚ, H. MONASTYRSKA: Stan i kierunki rozwoju rekultywacji terenów objętych działalnością górniczą kopalń węgla brunatnego. Górnictwo Odkrywkowe, 1991, nr 5-6, ss 42-52.
5. A. JĘDRZAK: Skład chemiczny wód pojezierza antropogenicznego. Wydawnictwo WSI w Zielonej Górze, Zielona Góra 1992.
6. R.C. FORST: Evaluation of the rate of decrease in the iron content of water pumped from a flooded shaft mine in Country Durham, England. J. Hydrol., 1979, Vol. 40, No. 1-2, pp 65-68.
7. E. KUBISZ, W. RATAJCZAK: Przyczyny i wielkości zanieczyszczenia komunalnego ujęcia wód podziemnych w dolinie Odry. Przegląd Informacyjny IGK, 1972, Wodociągi i Kanalizacja, nr 5.
8. J. ŁOMOTOWSKI: Infiltracja jako proces w technologii wody. Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej we Wrocławiu, nr 124, rozprawa habilitacyjna, Wrocław 1994.

Theoretical Background to the Problem of Iron-Compound Washout from the Aquifer

It has been shown that, at the second stage of iron washout from the aquifer, the variations observed in groundwater concentrations of iron compounds can be described by a parabolic function. At the third stage, the average value of iron concentration in groundwater (established on the basis

of several periods characterized by similar dynamics of groundwater table variations) shows geometrical progression convergence with the quotient $\exp(-\beta T)$. The half-time of iron-compound washout from the aquifer varies from about 350 to 3104 days, at an average value of about 3.7 years.