

Grubenwasserchemie – Über Grundwasser und Grubenwasser und kleine Tierchen

Chemismus důlních vod – o podzemních a důlních vodách a malých zvířátkách

Prof. Dr. Christian Wolkersdorfer

Tshwane University of Technology (TUT) – christian@wolkersdorfer.info

President International Mine Water Association – president@IMWA.info

„Wasser, das mit Tief- und Tagebauen in Kontakt steht oder stand“ [1] wird Grubenwasser genannt. Es tritt überall dort auf, wo die meteorologischen oder hydrogeologischen Verhältnisse einen Zufluss von Grund- oder Oberflächenwasser in unter- oder übertägige Bergwerke erlauben. Streng genommen ist Grubenwasser Grundwasser, das jedoch in den meisten Fällen seine chemischen und physikalischen Eigenschaften beim Kontakt mit dem Grubengebäude verändert (Abb. 1).

"Voda, která je nebo byla v kontaktu s hlubinným nebo povrchovým dolem" [1], je nazývána důlní vodou. Vyskytuje se všude tam, kde meteorologické a hydrogeologické poměry umožňují přístup podzemní nebo povrchové vody do nadzemních nebo povrchových dolů. Přísně vzato jsou důlní vody podzemní vodou, která však ve většině případů při kontaktu s dolem změnila své chemické a fyzikální vlastnosti (obr. 1).



- Abb. 1: Grubenwasser am ehemaligen Pechkohlenbergwerk „Wasserstollen“ in Bayern (pH 7) und dem Pyritbergwerk „Pyhäsalmi“ in Finnland (pH 3), letzteres mit bis zu 2 m langen Filamenten von *Ferrovum myxofaciens*
- Obr. 1: Důlní vody v bývalém dole na smolné uhlí „Wasserstollen“ v Bavorsku (pH 7) a pyritový důl "Pyhäsalmi" ve Finsku (pH 3), poslední s až 2 m dlouhými filamenty *Ferrovummyxofaciens*.

In der Regel nimmt der Zufluss von Grundwasser mit der Teufe eines Bergwerks ab [2,3], was jedoch keinesfalls bedeutet, dass tiefe Bergwerke geringere Mengen von Grubenwasser aufweisen, als weniger tiefe. In der Regel ist der jährliche Zufluss von Grundwasser in ein untertägiges Grubengebäude eine Funktion des Jahresniederschlags, wobei in gemäßigtem Klima etwa 20 – 40 % des Niederschlags senkrecht über dem Perimeter des Bergwerkes als Grubenwasser anfallen [4]. Dies entspricht in etwa der durchschnittlichen Versickerungsrate und lässt sich daher prinzipiell auch auf andere Klimazonen übertragen, wenn diese Rate bekannt ist. Ausnahmen bestehen dort, wo das

Přítok podzemní vody zpravidla s hloubkou dolu klesá [2,3], což ale v žádném případě neznamena, že by hlubší doly vykazovaly méně důlních vod, nežli doly, které tak hluboké nejsou. Roční přítok podzemní vody do hlubinného dolu je zpravidla funkcí ročního úhrnu srážek, přičemž v mírném podnebí se zhruba 20 - 40% srážek vyskytuje svisle nad perimetrem dolu jako podzemní voda [4]. To odpovídá průměrné míře infiltrace a pokud je toto množství známé, lze jej přenést i na jiné klimatické zóny. Výjimky nastávají tam, kde důl prochází fosilními nebo rozlehlými zvodněmi a kde se vyskytuje relativně vyšší přítok, nežli by se dalo podle srážek usuzovat. Takovým příkladem je měděný důl Konkola v

Grubengebäude fossile oder weiträumige Aquifere anschneidet und es zu verhältnismäßig größeren Zuflüssen kommt, als die Niederschläge erwarten lassen. Ein Beispiel dafür ist das Kupferbergwerk Konkola in Zambia (Niederschlag 1000 – 1800 mm/a), das zwei stark wasserführende Aquifere durchörtert, wodurch es zu Wasserzuflüssen von 181 – 266 m³/min kommt [5,6, pers. Mitteilung B. Smolski]. Da Grubenwasser eine Gefahr für die Rohstoffgewinnung in einem Bergwerk darstellt, muss es mithilfe der Grubenwasserhaltung gemanagt und abgepumpt werden, um den Tief- oder Tagebau trocken zu halten [7,8]. Ziel der bergmännischen Wasserwirtschaft ist es, das Grubenwasser aus dem Grubengebäude zu entfernen oder es fernzuhalten.

Oftmals weist Grubenwasser gefluteter Bergwerke höhere Temperaturen auf, als die mittlere jährliche Lufttemperatur, was darauf hindeutet, dass ein Teil des Grubenwassers durch freie oder erzwungene Konvektion auch tiefere Bereiche des Bergwerks erreicht. Auf die erhöhten Temperaturen von eindringendem Grubenwasser in offene Grubenbaue wies bereits Fox (1831) [9] in einem Schreiben an Alexander v. Humboldt hin. Die höheren Temperaturen des Grubenwassers nach Flutungsende

Zambii (srážky 1000 – 1800 mm/a), který prochází dvěma silnými zvodněma, čímž se přítok pohybuje v rozsahu 181 – 266 m³/min [5,6, os. sdělení B. Smolského]. Protože důlní vody představují pro těžbu surovin v dole riziko, je třeba je odčerpávat, aby nedošlo k zaplavení hlubinného nebo povrchového dolu vodou [7,8]. Cílem hornického vodního hospodářství je odčerpání důlních vod z dolu nebo zamezení zaplavení důlních prostor.

Důlní vody zatopených dolů často vykazují vyšší teploty, nežli je střední roční teplota vzduchu, což ukazuje na to, že část důlních vod dosahuje samovolnou nebo nucenou konvekcí i hlubších oblastí dolu. Na zvýšenou teplotu pronikajících důlních vod v otevřených dolech upozorňoval již Fox (1831) v odpise Alexandru von Humboldtovi. Vyšší teploty důlních vod po ukončení zatápění dokládají konvektivní procesy v dole, kdy chladnější voda cirkuluje do hlubších oblastí dolu, kde se podle geotermického teplotního stupně ohřeje [10]. Vysoké teploty důlních vod ve výši až 47 °C a diskuse o jejich geotermickém využití jsou známé již dlouho [11]. O nízkých teplotních anomáliích se hovořilo již dříve [12,13]. Vedle geotermického hloubkového stupně jsou pro teplotu důlních vod určující rovněž exotermní reakce, jako například

sind ein Beleg für konvektive Vorgänge im Grubengebäude, bei denen kühleres Grundwasser in die tieferen Bereiche des Grubengebäudes zirkuliert und sich dort aufgrund der geothermischen Tiefenstufe erwärmt [10]. Hohe Temperaturen des Grubenwassers bis 47 °C und eine Diskussion über deren geothermischer Nutzung sind bereits seit längerer Zeit bekannt [11], wohingegen über niedrigere Temperaturanomalien schon früher berichtet wurde [12,13]. Zusätzlich zur geothermischen Tiefenstufe sind für die Temperatur des Grubenwassers auch exotherme Reaktionen wie die Sulfidoxidation bestimmend [14,15], wobei diese in vielen Fällen von größerer Bedeutung ist als die geothermische Tiefenstufe.

Neben Temperaturanomalien weist Grubenwasser gegenüber Grundwasser des gleichen geologischen Umfelds auch chemische Anomalien auf. Diese spiegeln in der Regel die mineralogische Zusammensetzung des Rohstoffvorkommens wider, wobei der Trigger die (Di-) sulfidverwitterung (Pyrit, Markasit und Pyrrhotin) ist (Abb. 2) und mit einer Erhöhung der Gesamtmineralisation des Grubenwassers einhergeht [10,16,17,18].

oxidace sulfidů [14,15], přičemž tyto reakce jsou v mnoha případech významnější, nežli geotermický hloubkový stupeň.

Kromě teplotních anomálií vykazují dūlní vody v porovnání s podzemní vodou ze stejného geologického okolí rovněž chemické anomálie. Ty zpravidla odrážejí mineralogické složení ložiska suroviny, přičemž příčinou je (di-)sulfidové zvětrávání (pyrit, markazit, pyrhotin) (obr. 2) a souvisejí se zvýšením celkové mineralizace dūlních vod [10,16,17,18].

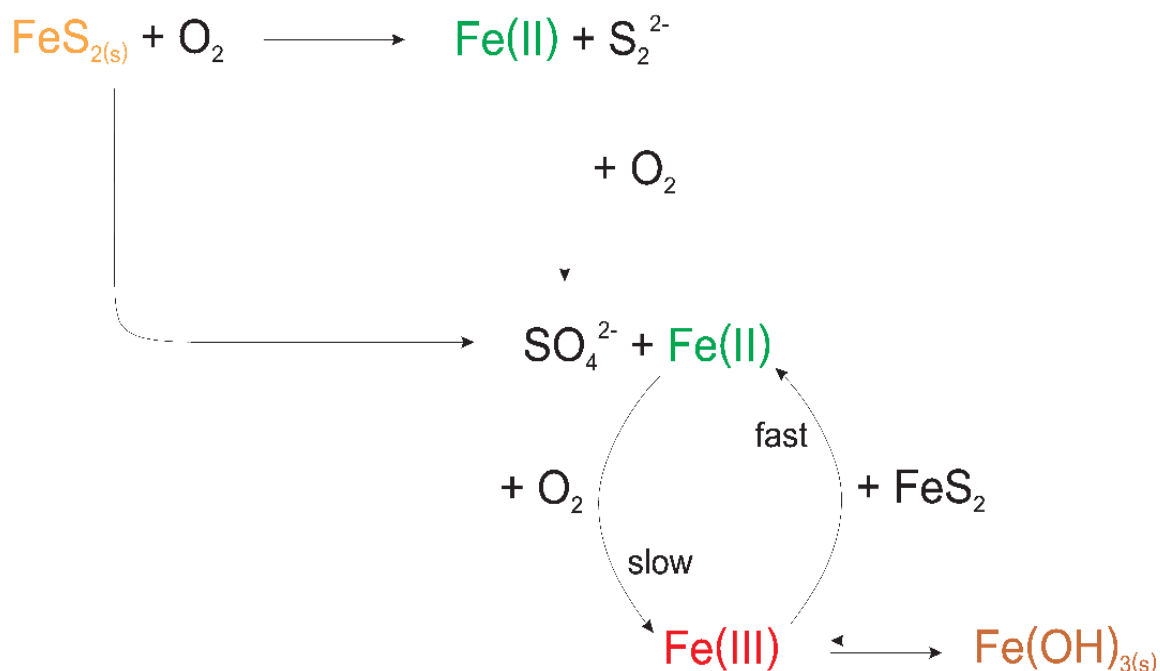


Abb. 2: Schematisch Darstellung der abiotischen Pyrit- oder Markasitoxidation (aus Wolkersdorfer 2008 [10], verändert aus Kester et al. 1975 [32] in Stumm and Morgan 1996 [16]; Singer and Stumm 1970) [33]

Obr. 2: Schematické znázornění abiotické oxidace pyritu nebo markazitu (z Wolkersdorfer 2008 [10], pozměněno z Kester et al. 1975 [32] in Stumm and Morgan 1996 [16]; Singer and Stumm 1970) [33]

Einen wichtigen Einfluss auf die Kinetik dieses Prozesses haben Mikroorganismen, allen voran *Acidithiobacillus thiooxidans* [19], die eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor $10^5 - 10^6$ bewirken [20]. Sofern keine Mineralphasen im Gestein vorhanden sind, die das Grubenwasser auf einen zirkumneutralen pH-Wert von 5,6 bis 8 puffern (i.W. Calcit, Dolomit), führt die (Di)sulfidverwitterung zu einer Erniedrigung des pH-Werts bis auf ein

Důležitý vliv na kinetiku tohoto procesu mají mikroorganismy, především *Acidithiobacillus thiooxidans* [19], způsobující zvýšení reakční rychlosti o faktor $10^5 - 10^6$ [20]. Pokud se v hornině nevyskytují žádné minerální fáze, které pH důlní vody stabilizují na cirkumneutrální hodnotu 5,36 až 8 (především calcit, dolomit), způsobí (di-)sulfidové zvětrávání snížení hodnoty pH až na další úroveň pufru, například pufr Al nebo Fe [21]. Pokud tyto pufrací fáze chybějí, může

weiteres Pufferniveau, z.B. des Al- oder Fe-Puffers [21]. Fehlen puffernde Phasen, kann der pH-Wert auch negative Werte annehmen, wie im Pyritbergwerk Iron Mountain in Kalifornien, wo ein pH-Wert von $-3,6$ gemessen wurde [22,23]. Bei Metallbergwerken wird die Gesamtmineralisation bzw. die elektrische Leitfähigkeit im Wesentlichen durch die (Di-)sulfidverwitterung und der damit einhergehenden pH-Wert-Erniedrigung hervorgerufen. Wegen der Bedeutung des pH-Werts und der Redoxspannung auf die Mobilität von Kationen, Anionen und Molekülen haben Stumm und Morgan 1996 [16] diese beiden Parameter als „Mastervariablen“ bezeichnet. Da niedrigere pH-Werte eine höhere Mobilität der Metall- und Halbmetallionen bedingen, führt dies folglich zur Erhöhung der Gesamtmineralisation. Gemäß der Definition von Nordstrom (2011) [24] liegt saures Grubenwasser (Sauerwasser, Acid Mine Drainage) erst bei pH-Werten unter $5,6$ vor, zirkumneutrales Grubenwasser hat pH-Werte zwischen $5,6$ und 8 und alkalisches Grubenwasser über 8 . Kohlenbergwerke haben oftmals Grubenwasser mit erhöhten Na- und Cl-Konzentrationen, die in erster Linie in den tieferen stratigraphischen Einheiten des Bergwerks erschrotet werden, und die sich als Sole bezeichnen lassen können [25,26,27]. Auch Salz- und

hodnota pH nabývat i negativních hodnot, jako tomu je například v pyritovém dole Iron Mountain v Kalifornii, kde byla naměřena hodnota pH $-3,6$ [22,23]. V případě metalických dolů je celková mineralizace, případně elektrická vodivost, vyvolána v podstatě (di-)sulfidovým zvětráváním a s tím souvisejícím poklesem hodnoty pH. Z důvodů významu hodnoty Ph a redoxního rozpětí pro mobilitu kationtů, aniontů a molekul označili Stumm a Morgan v roce 1996 [16] oba tyto parametry za "hlavní proměnné". Jelikož nižší hodnota pH podmiňuje vyšší mobilitu iontů kovů a polokovů, je důsledkem zvýšení celkové mineralizace. Podle Nordstromovi definice (2011) [24] se hodnota kyselých důlních vod (Acid Mine Drainage) pohybuje na hodnotách pH pod $5,6$, cirkumneutrální důlní vody mají pH mezi $5,6$ až 8 a alkalické důlní vody nad 8 . Uhelné doly vykazují často důlní vody se zvýšenými koncentracemi Na a Cl, které vznikají v první řadě v hlubších stratigrafických jednotkách dolů, a které lze označit jako solanky [25,36,27]. Stejně tak vykazují solné a diamantové doly často vysoce salinní důlní vody, které jsou klasifikovány jako solanky a které v případě solných dolů představují surovinu. Kromě nízkých hodnot pH představují nejčastější "problémové parametry" Fe, Al, Mn, As a SO_4 , které v případě, kdy

Diamantbergwerke weisen oftmals hochsalinare Grubenwässer auf, die als Sole klassiert werden und im Falle von Salzbergwerken als Rohstoff dienen („Sohlebergbau“).

Neben den niedrigen pH-Werten, sind Fe, Al, Mn, As und SO₄ die häufigsten „Problemparameter“, die durch passive oder aktive Grubenwasserreinigung gereinigt werden müssen, sofern sie nicht behördlich vorgegebene Einleitgrenzwerte erfüllen. Im Hinblick auf Geothermieprojekte stellt vor allem Fe ein Problem dar, da es bei höheren pH-Werten und Belüftung des Grubenwassers hydrolysiert und als Eisenoxihydrat aus dem Grubenwasser ausfällt [28]. Es setzt sich auf Rohrleitungen, Pumpen und Wärmetauschern ab (Abb. 3) und kann somit Geothermieprojekte erheblich verteuern oder gar deren Beendigung nach sich ziehen [29,30]. Diese Probleme lassen sich durch den Einbau von Wärmesonden mit geschlossenem Kreislauf in den gefluteten Bergwerksschacht umgehen. Ein Beispiel dafür wurde im Energeticon in Alsdorf (Eduard-Schacht) installiert [31].

nejsou plněny úředně stanovené limitní hodnoty pro vypouštění, je nutno odstraňovat pomocí pasivního nebo aktivního čištění důlních vod. S ohledem na geotermální projekty představuje problém především Fe, protože hydrolyzuje při vyšších hodnotách pH a areaci důlních vod a je jako hydrát oxidu železitého z důlních vod vysráženo [28]. Usazuje se v potrubí, čerpadlech a tepelných výměnících (obr. 3) a může tak způsobit výrazný nárůst nákladů geotermálních projektů nebo způsobit i jejich ukončení [29,30]. Tyto problémy lze obejít zabudováním tepelných sond s uzavřeným oběhem do zaplavených částí dolů. Jeden z takovýchto příkladů byl instalován v Energeticonu (šachta Eduard-Schacht) v Alsdorfu [31].



- Abb. 3: Ockerausfällungen in einer Grubenwasserleitung des stillgelegten Flussspatbergwerks Straßberg/Harz (aus Wolkersdorfer 2008)
- Obr. 3: Okrové sraženiny v potrubí pro odvádění důlních vod v uzavřeném fluoritovém dole Straßberg/Harz (z Wolkersdorfer 2008)

Literatur/Literatura

- [1] Burghardt, D., Coldewey, W. G., Melchers, C., Meßer, J., Paul, M., Walter, T., Wesche, D., Westermann, S., Wieber, G., Wisotzky, F. & Wolkersdorfer, C. (2017): Glossar Bergmännische Wasserwirtschaft. – 79 p., Neustadt/Wstr. (Fachsektion Hydrogeologie in der DGGV).
- [2] Saul, H. (1936-37): Outcrop Water in the South Yorkshire Coalfield. – Trans. Inst. Min. Eng., 43:64-86.
- [3] de la Vergne, J. (2003): Hard Rock Miner's Handbook, 3 edn. – 314 p., 13 Abb., 98 Tab.; Tempe (McIntosh Engineering).
- [4] Saul, H. (1948): Mine Water. – Trans. Inst. Min. Eng., 107:294-310, 7 Abb., 6 Tab.
- [5] Mulenga, S. C. (1991): Groundwater flow through Konkola (Bancroft) copper mine – Zambia. – 225 p., PhD, University of London; London.
- [6] Mulenga, S. C. & Chileshe, B. C. (1994): The Control of Mine Drainage Water at Konkola Underground Copper Mine – Zambia. – Proceedings, 5th International Mine Water Congress, Nottingham, U.K., 1:229-244, 8 Abb.
- [7] Kegel, K. (1950): Bergmännische Wasserwirtschaft einschließlich Grundwasserkunde, Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung: Berg- und Aufbereitungstechnik, Band III Geologische und technologische Grundlagen des Bergbaues – III, 3 edn. – 374 p., 240 Abb., 49 Tab.; Halle/Saale (Knapp).

-
- [8] Fernandez-Rubio, R. (1979): Drainage of Coal and Lignite Mines: Mine Drainage – Proceedings of the First International Mine Drainage Symposium. – 492-506 p., San Francisco (Freeman).
- [9] Fox, R. W. (1831): Ueber die mit der Tiefe zunehmende Temperatur der Grubenwässer in Cornwall. Auszug eines Schreibens von Hrn. Robert W. Fox in Falmouth an Hrn. Alexander von Humboldt. – *Ann. Phys.*, 97(1):171-172, doi:10.1002/andp.18310970118.
- [10] Wolkersdorfer, C. (2008): Water Management at Abandoned Flooded Underground Mines – Fundamentals, Tracer Tests, Modelling, Water Treatment. – 466 p., 126 Abb., 34 Tab.; Heidelberg (Springer).
- [11] Krishna, M. K., Mattaiah, G. & Venkatappaiah, A. (1985): Hot water seepage into shallow coal mines of Manuguru Coalbelt, Godavary Valley Coalfield, Andhra Pradesh, India. – Proceedings, 2nd International Mine Water Association Congress, 2:979-989, 5 Abb., 2 Tab.
- [12] Lawson, D. C. & Sonderegger, J. L. (1978): Geothermal data-base study – Mine-water temperatures. – Special Publication – State of Montana Bureau of Mines and Geology, 79:38, 4 Abb., 1 Tab., 1 Anh.
- [13] Cutright, B. L. (1979): Water use possibilities in abandoned iron mines. – Miscellaneous Paper – Geological and Natural History Survey, 79-3:13, 2 Abb., 3 Tab.
- [14] Nordstrom, D. K. & Alpers, C. N. (1999a): Geochemistry of Acid Mine Waters. – In: Plumlee, G. S. & Logsdon, M. J. (eds): The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits 6A. – p. 133-160, 7 Abb., 14 Tab.; Littleton (Society of Economic Geologists).
- [15] Alpers, C. N., Jambor, J. L. & Nordstrom, D. K. (2000): Sulfate minerals – crystallography, geochemistry, and environmental significance. – *Rev. Mineral. Geochem.*, 40:602, doi:10.2138/rmg.2000.40.0.
- [16] Stumm, W. & Morgan, J. J. (1996): Aquatic chemistry – Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, 3rd edn. – 1022 p., 323 Abb., 89 Tab.; New York (Wiley & Sons).
- [17] Younger, P. L., Banwart, S. A. & Hedin, R. S. (2002): Mine Water – Hydrology, Pollution, Remediation. – 464 p., Dordrecht (Kluwer).
- [18] Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Jambor, J. L., Weisener, C. G., Paktunc, D., Gould, W. D. & Johnson, D. B. (2014): The Geochemistry of Acid Mine Drainage. – In: Turekian, H. D. & Holland, K. K. (eds): Treatise on Geochemistry, 2nd edn. – p. 131-190, Oxford (Elsevier).
- [19] Kelly, D. P. & Wood, A. P. (2000): Reclassification of some species of *Thiobacillus* to the newly designated genera *Acidithiobacillus* gen. nov., *Halothiobacillus* gen. nov. and *Thermithiobacillus* gen. nov. – *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.*, 50:511-516, 1 Abb., 1 Tab.
- [20] Hallberg, K. B. & Johnson, D. B. (2005): Mine Water Microbiology. – *Mine Water Environ.*, 24(1):28-32, 2 Abb., 1 Tab.; doi:10.1007/s10230-005-0068-0.
- [21] Totsche, O., Fyson, A., Kalin, M. & Steinberg, C. E. W. (2006): Titration Curves – A Useful Instrument for Assessing the Buffer Systems of Acidic Mining Waters. – *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 13(4):215-224, 15 Abb., 2 Tab.; doi:10.1065/espr2005.09.284.
- [22] Nordstrom, D. K. & Alpers, C. N. (1999b): Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site, California. – *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 96(7):3455-3462, 7 Abb., 4 Tab.; doi:10.1073/pnas.96.7.3455.
- [23] Nordstrom, D. K., Alpers, C. N., Ptacek, C. J. & Blowes, D. W. (2000): Negative pH and Extremely Acidic Mine Waters from Iron Mountain, California. – *Environ. Sci. Technol.*, 34:254-258, 3 Abb., 2 Tab.; doi:10.1021/es990646v.
- [24] Nordstrom, D. K. (2011): Mine Waters: Acidic to Circumneutral. – *Elements*, 7(6):393-398, 4 Abb., 1 Tab.; doi:10.2113/gselements.7.6.393.
- [25] Geisenheimer, P. (1913): Die Wasserversorgung des Oberschlesischen Industriebezirks. – 97 p., 29 Abb., 30 Tab., 1 Kart.; Kattowitz (Selbstverl. des Oberschlesischen Berg- und Hüttenmännischen Vereins).
- [26] Fricke, K. & Semmler, H. (1964): Hydrogeologie des Ruhrgebietes. – *Z. dt. geol. Ges.*, 116(1):27-33.
- [27] Gombert, P., Sracek, O., Koukouzas, N., Gzyl, G., Valladares, S. T., Frączek, R., Klinger, C., Bauerek, A., Areces, J. E. Á., Chamberlain, S., Paw, K. & Pierzchała, Ł. (2019): An Overview of Priority Pollutants in Selected Coal Mine Discharges in Europe. – *Mine Water Environ.*, 38(1):16-23, 2 Abb., 2 Tab.; doi:10.1007/s10230-018-0547-8.
-

- [28] Bigham, J. M. (1994): Mineralogy of Ochre Deposits Formed by Sulfide Oxidation. – In: Jambor, J. L. & Blowes, D. W. (eds): Short Course Handbook on Environmental geochemistry of Sulfide Mine-Wastes 22. – p. 103-132, 12 Abb., 3 Tab.; Waterloo, Ontario (Mineralogical Association of Canada).
- [29] Grasby, S. E., Allen, D. M., Bell, S., Chen, Z., Ferguson, G., Jessop, A. M., Kelman, M., Ko, M., Majorowicz, J., Moore, M., Raymond, J. & Therrien, R. (2012): Geothermal Energy Resource Potential of Canada. – Geological Survey of Canada Open File, 6914:1-301, doi:10.4095/291488.
- [30] Grab, T., Storch, T. & Groß, U. (2018): Energetische Nutzung von Grubenwasser aus gefluteten Bergwerken. – In: Bauer, M., Freeden, W., Jacobi, H. & Neu, T. (eds): Handbuch Oberflächennahe Geothermie. – p. 523-586, 18 Abb., 7 Tab.; Heidelberg (Springer).
- [31] Schetelig, K. & Richter, H. (2013): Nutzung stillgelegter Bergwerke oder tiefliegender Grundwasservorkommen zur Wärme-/Kältengewinnung und -speicherung: Wasser als Energieträger. – 36-50 p., 7 Abb.; Aachen (Proceedings 43. Internationales Wasserbau-Symposium).
- [32] Kester, D. R., Byrne, R. H. & Liang, Y.-J. (1975): Redox Reactions and Solution Complexes of Iron in Marine Systems. – ACS Symposium Series, 18:56-79, 6 Abb., 9 Tab.
- [33] Singer, P. C. & Stumm, W. (1970): Acidic Mine Drainage – Rate-Determining Step. – Science, 167(3921):1121-1123, 2 Abb.; doi:10.1126/science.167.3921.1121.