

Modelowanie utleniania pirytu z wykorzystaniem programów Phreeqc i Phast

Modelling of pyrite oxidation with the use of Phreeqc and Phast codes

Konrad Miotliński, Andrzej Kowalczyk

Uniwersytet Śląski, Wydział Nauk o Ziemi, Katedra Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej, ul. Będzińska 60, 41-200 Sosnowiec, e-mail: miotlins@wnoz.us.edu.pl

Abstract: Pyrite oxidation is an important process controlling groundwater composition, but little is known about the conceptualization of this mechanism for the modelling purposes. Few examples of analytical calculations and numerical simulations have been presented in the paper. The examples concern the processes of pyrite oxidation by oxygen and nitrate both in unsaturated and saturated zones in case when carbonate minerals do not occur. The Fick's first law has been adopted in the evaluation of oxygen transport through unsaturated zone. The numerical simulations were performed by using Phreeqc and Phast codes with the assumption of a local equilibrium approach. These codes have proven to be powerful tools to analyze and quantify the reaction controls and the coupling between transport and processes of pyrite oxidation.

Key words: groundwater, geochemical modelling, pyrite, oxygen, nitrate

1. Wstęp

Utlenianie pirytu, jednego z najbardziej rozpowszechnionych siarczków żelaza (FeS_2), jest procesem badanym od wielu lat z powodu poważnych skutków środowiskowych, jakie za sobą niesie (m.in. Langmuir, 1997; Apello, Postma, 2005). Jednym z nich jest występowanie silnie zakwaszonych i zanieczyszczonych wód na obszarach eksploatacji złóż węgla oraz rud polimetalicznych, określane angielskim terminem *Acid Mine Drainage* (Younger i in., 2002). Podobny skutek wywołuje eksploatacja wód podziemnych ujęciami studziennymi, gdzie zmiany składu chemicznego wody związane z utlenianiem pirytu prowadzą do pogorszenia jej jakości, a to powoduje konieczność uzdatniania wody lub wyłączenia ujęcia z eksploatacji (Górski, 1981; Ratajczak, Witczak, 1983).

Proces utleniania pirytu jest niezwykle złożony. Jego przebieg zależy od wielu czynników i uwarunkowań, co powoduje, że w rzeczywistości jest to szereg różnych procesów, opisywanych różnymi równaniami reakcji chemicznych. Stąd różne są skutki tych procesów, jeśli chodzi o przekształcenie składu chemicznego wód podziemnych.

Przebieg oraz intensywność utleniania pirytu są ściśle uzależnione od dostępności potencjalnych utleniaczy (akceptorów elektronów). Wśród nich w środowisku wód podziemnych najpowszechniejsze są: tlen, azotany oraz żelazo trójwartościowe (Appelo, Postma, 2005). Jeśli piryt występuje poniżej zwierciadła wody – wchodzić może w reakcję z utleniaczami rozpuszczonymi w wodzie podziemnej. Jeśli natomiast piryt znajduje się powyżej zwierciadła wody podziemnej (np. na skutek obniżenia zwierciadła wywołanego pompowaniem wody), wówczas tlen występujący w strefie aeracji może z nim bezpośrednio reagować. Istotnym czynnikiem determinującym przebieg i skutki utleniania pirytu jest także geochemiczny charakter środowiska geologicznego.

Wobec złożoności procesu utleniania pirytu i jego skutków w środowisku wód podziemnych podstawowe znaczenie w jego badaniu ma opracowanie zasadnego modelu koncepcyjnego tego procesu, który następnie jest weryfikowany na drodze modelowania geochemicznego.

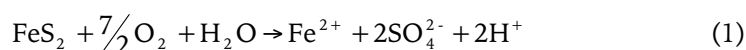
Zamierzeniem autorów niniejszej pracy jest przybliżenie przebiegu procesu utleniania pirytu i jego wpływu na formowanie się składu chemicznego wód podziemnych w określonych warunkach w środowisku wód podziemnych. W tym celu przedstawiono, w oparciu o literaturę, teoretyczne podstawy przebiegu tego procesu, a następnie opracowano dla wybranych warunków środowiskowych modele koncepcyjne i analityczne utleniania pirytu. Zaprezentowano również sposoby symulowania tego procesu za pomocą dostępnych programów do numerycznego modelowania procesów geochemicznych. W szczególności zwraca uwagę zastosowanie programu Phast, który umożliwi symulowanie zmian składu chemicznego wody w układzie trójwymiarowym, a którego wykorzystanie dotychczas nie jest sygnalizowane w literaturze krajowej.

W pracy przedstawiono, opracowane jako przykładowe, trzy modele koncepcyjne przebiegu utleniania pirytu, dwa dotyczą strefy aeracji oraz jednej strefy saturacji, dla których wykonano obliczenia analityczne, a także modelowanie numeryczne. Przykłady te odnoszą się do środowiska krzemionkowego, które nie jest buforowane rozpuszczaniem minerałów węglanowych. Prezentowane wyniki badań własnych oparto na przykładach obiektów, dla których istnieje dobre rozpoznanie warunków hydrogeochemicznych, a jego wyniki są opublikowane (Postma, 1991) lub zestawione w opracowaniach archiwalnych (Kowalczyk i in., 2002). Opracowane modele koncepcyjne i analityczne, jak również wykonane modelowanie geochemiczne ograniczają się tylko do wybranych, ale dosyć typowych warunków, jakie mogą wystąpić w środowisku wód podziemnych. Umożliwiają one jednakże, zgodnie z zamierzeniem autorów, szczegółowe zilustrowanie przebiegu procesu utleniania pirytu i jego wpływu na formowanie się składu chemicznego wód podziemnych.

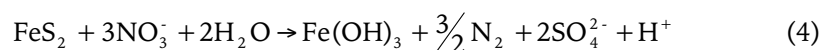
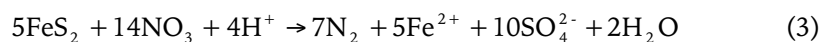
2. Teoretyczne podstawy procesu utleniania pirytu

Utlenianie pirytu zachodzi w obecności potencjalnych utleniaczy, wśród których najpowszechniejsze w środowisku wód podziemnych są: tlen, azotany oraz żelazo trójwartościowe (Appelo, Postma, 2005). W większości przypadków proces ten jest katalizowany przez działalność bakterii (Stumm, Morgan, 1996; Appelo, Postma, 2005). Utlenianie siarczku żelaza powoduje wzrost stężeń żelaza i siarczanów w wodzie (utlenianie niekompletne) lub jedynie siarczanów, gdy żelazo wytrąca się w formie tlenowodorotlenku (utlenianie kompletne).

Niekompletne i kompletne utlenianie pirytu przez tlen przebiega według reakcji odpowiednio (1) i (2) (Appelo, Postma, 2005):

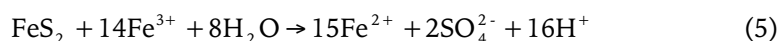


W środowisku wód podziemnych powszechne są również procesy utleniania pirytu przez azotany (Koelle i in.; 1985, Postma i in.; 1991, Tesoriero i in.; 2000, Mas-smann i in., 2003). Mechanizm ten obejmuje utlenianie zarówno siarki, jak i jonu żelazawego (Appelo, Postma, 2005). Niekompletne i kompletne utlenianie pirytu przez azotany można opisać odpowiednimi reakcjami (3) i (4) (Appelo, Postma, 2005):



Zarówno w przypadku reakcji pirytu z tlenem, jak i z azotanami, energia potrzebna do utlenienia siarki jest mniejsza od energii koniecznej do utlenienia żelaza (Stumm, Morgan, 1996). Oznacza to, że dopóki piryt nie zostanie utleniony, dopóty żelazo dwuwartościowe nie będzie utleniane.

Utlenianie pirytu przez jon żelazowy (Fe^{3+}) następuje według reakcji (5) (Moses i in., 1987):



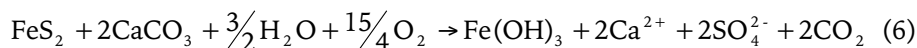
Reakcja ta ma duże znaczenie w wodach o odczynie pH poniżej 4,5, ponieważ w wodach o wyższej wartości pH jon Fe^{3+} związany jest najczęściej w formie wodorotlenków oraz tlenków i nie bierze udziału w reakcji.

Utlenianie pirytu w strefie saturacji jest wynikiem adwekcyjnego dopływu głównie tlenu i azotanów. Można bowiem założyć, że jon żelazowy (Fe^{3+}) jest produktem wcześniejszego utlenienia tego minerału właśnie przez tlen lub azotany. Ilość tlenu mogącego reagować z pirytem w warstwie wodonośnej jest ściśle ogra-

niczona rozpuszczalnością tego gazu w wodzie, zatem ogranicza ilość utlenionego pirytu (Appelo, Postma, 2005). Stężenie azotanów w wodzie może być wielokrotnie wyższe aniżeli stężenie tlenu, dlatego są one w stanie utlenić znacznie większą ilość pirytu. Ogólnie, koncentrując się na kwestii jakości wód podziemnych, możemy przyjąć, że woda podziemna nie zawierająca utleniaczy nie powoduje rozpuszczania pirytu (iloczyn rozpuszczalności tego minerału jest bardzo niski).

Utlenianie pirytu w strefie aeracji ściśle zależy od dostępności tlenu, a co za tym idzie – możliwości transportu tego gazu z atmosfery. Transport gazów w ośrodku skalnym w strefie aeracji jest procesem skomplikowanym i jest przedmiotem wieloletnich badań (Mason, Malinauskas, 1983; Thorstenson, Pollock, 1989; Elberling i in., 1998; Binning i in., 2004). W obliczeniach analitycznych przyjmuje się, że transport tlenu w strefie aeracji ma charakter dyfuzyjny (Appelo, Postma, 2005). Dla potrzeb określenia ilości dopływającego tlenu mogącego utlenić piryt w strefie aeracji stosuje się zarówno metody wykorzystujące prawa Ficka (Elberling i in., 1993; Elberling i in., 1994), jak i te, które bazują na określaniu ilości uwolnionych siarczanów jako produktów utleniania pirytu (Elberling, Nicholson, 1996).

Jeśli w środowisku geologicznym znajdują się minerały węglanowe, procesy utleniania pirytu powodują ich rozpuszczanie. Przykładem jest złożona reakcja utleniania pirytu w obecności kalcytu (reakcja 6; Bethke, 1996):



W środowisku buforowanym przez rozpuszczanie węglanów odczyn pH roztworu nie zmienia się, a w przypadku przesylenia roztworu wodnego siarczanami wapnia, magnezu lub innych kationów, może dochodzić do wytrąceń minerałów wtórnych, np. gipsu (Postma, 1983).

3. Charakterystyka oprogramowania

Program Phreeqc (Parkhurst, Appelo, 1999) jest obecnie podstawowym narzędziem wykorzystywanym przez hydrogeologów w modelowaniu geochemicznym i w związku z tym nie wymaga szczegółowej prezentacji. Najprostsze jego zastosowanie umożliwia obliczanie rozkładu specjacji w roztworze wodnym oraz indeksów nasycenia względem faz mineralnych i gazowych. Pozwala on też na modelowanie reakcji, zarówno odwracalnych, jak i nieodwracalnych, które zachodzą w systemie woda–gaz–skała. Mogą to być reakcje mieszania wód, rozpuszczania i wytrącania minerałów, wymiany jonowej, kompleksowania powierzchniowego oraz utleniania i redukcji. Reakcje geochemiczne mogą być symulowane z założeniem osiągnięcia przez system natychmiastowej równowagi lub też z uwzględnieniem kinetyki ich przebiegu.

Program Phreeqc umożliwia jednowymiarowe, wieloskładnikowe modelowanie adwekcyjno-dyfuzyjnego transportu mas w ośrodku skalnym, w hipotetycznej kolumnie lub na linii prądu. Stężenia substancji w wodzie (w istocie są to ak-

tywności, czyli „efektywne” stężenia) obliczane są za pomocą równania ARD (Advection-Reaction-Dispersion), które w ogólnej formie przedstawia się następująco (7) (Appelo, Postma, 2005):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{\partial q}{\partial t} + D_L \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (7)$$

gdzie: c – stężenie w roztworze [mol/kg wody],

t – czas [s],

v – prędkość filtracji [m/s],

q – stężenie w skale [mol/kg wody reagującej z tą skałą],

D_L – współczynnik dyspersji hydrodynamicznej [m²/s],

x – odległość [m].

Pierwszy człon prawej części równania ARD dotyczy adwekcji (A), drugi – reakcji geochemicznych (R), a trzeci dyspersji (D). Równanie jest obliczane metodą różnic skończonych.

Program Phast (Parkhurst i in., 2004), który jest kompilacją kodów Phreeqc i HST3D (Kipp, 1997), pozwala na trójwymiarowe modelowanie przepływu, transportu mas oraz reakcji geochemicznych w strefie saturacji. Przepływ i transport modelowane są za pomocą modułu HST3D, natomiast reakcje geochemiczne z wykorzystaniem programu Phreeqc, wraz ze wszystkimi jego możliwościami. Proces numeryczny dla każdego z kroków czasowych symulacji w programie Phast składa się z trzech kolejno po sobie następujących kroków obliczeniowych. Najpierw obliczane są prędkości przepływu wody, następnie transport składników chemicznych, a na końcu reakcje geochemiczne. Program oblicza układ cząstkowych równań różniczkowych dla przepływu i transportu, a także układy nieliniowych, algebraicznych oraz zwykłych równań różniczkowych dla reakcji geochemicznych (Parkhurst i in., 2004).

Z uwagi na fakt, że „część geochemiczna” programu Phast bazuje na programie Phreeqc, jednowymiarowy model wykonany przy użyciu programu Phreeqc można łatwo przekształcić w wielowymiarowy model Phast. Wcześniej jednak należy wykonać za pomocą programu Phast wiarygodny model przepływu wód. Dokładniejsza prezentacja programu Phast i możliwości jego wykorzystania zostały zamieszczone w pracy Miotlińskiego (2006).

4. Modelowanie utleniania pirytu

Dla zilustrowania procesu utleniania pirytu i jego skutków dla zmian składu chemicznego wody podziemnej przedstawiono przykład dla utleniania w strefie saturacji i dwa przykłady dla utleniania w strefie aeracji. W modelowaniu procesu utleniania pirytu uwzględniano jako utleniacze: tlen adwekcyjny i dyfuzyjny, adwekcyjnie dostarczane z wodą azotaną, a także żelazo trójwartościowe.

Przestawione schematy analityczne i modelowe nie uwzględniają kinetyki procesów utleniania pirytu. Zakładamy bowiem, że z punktu widzenia hydrogeologicznego proces utleniania pirytu jest stosunkowo szybki. Przedstawione w ten sposób na potrzeby modelowania geochemicznego założenie równowagi miejscowej (ang. *Local Equilibrium Approach*; Knapp, 1989) oznacza, że woda zawierająca utleniacze, dopływając adwekcyjnie do komórki dyskretyzacyjnej zawierającej piryt, będzie natychmiast utleniała określoną ilość pirytu (ilość ta zależy od stężenia utleniaczy).

Utlenianie pirytu w strefie saturacji

Zgodnie z prawem Henry'ego, woda o temperaturze 10°C znajdująca się w równowadze z tlenem atmosferycznym, którego ciśnienie parcjalne w atmosferze wynosi 0,21 atm, będzie zawierała 0,36 mmol O₂/L (około 11,5 mg O₂/L). Jeden litr wody z tą ilością tlenu, adwekcyjnie doprowadzanej do warstwy wodonośnej, jest w stanie reagować jedynie z 0,1 mmola pirytu. Jeśli przyjąć, że proces polega na niekompletnym utlenieniu pirytu, to zgodnie z równaniem (1) stężenia żelaza i siarczanów wzrosną odpowiednio o 0,10 mmolFe/L i 0,21 mmol SO₄/L (tab. 1). Przy założeniu kompletnego utleniania pirytu zgodnie z reakcją (2), 1 L wody nasyconej tlenem będzie reagował również z 0,10 mmola pirytu, ale żelazo w całości wytrąci się w formie tlenowodorotlenku, a stężenie siarczanów w wodzie wzrośnie o 0,19 mmol SO₄/L (tab. 1).

Zdolność utleniająca wody będzie znacznie wyższa, jeśli woda będzie zawierała azotany. Zgodnie ze stechiometrią reakcji (3), w wodzie o stężeniu 1,5 mmol NO₃/L utleni się ponad 5 razy więcej pirytu, aniżeli w wodzie zrównoważonej z tlenem atmosferycznym (tab. 1).

Przykład 1. Modelowanie utleniania pirytu przez tlen i azotany dostarczane w strumieniu adwekcyjnym.

Rzeczywisty przykład, dla którego przeprowadzono badania modelowe (Postma i in., 1991; Miotliński, 2006) utleniania pirytu, dotyczy zbiornika wód podziemnych Rabis (Środkowa Jutlandia, Dania). Obiekt ten jest bardzo dobrze rozpoznany i udokumentowany pod względem geologicznym i hydrogeologicznym (m.in. Postma i in., 1991; Engesgaard i in., 1996). Choć osady budujące warstwę wodonośną zawierają oprócz siarczków żelaza znaczące ilości materii organicznej, piryt uznany został za podstawowy reduktor dla tlenu i azotanów (Postma i in., 1991). Na głębokości do 30 m nie stwierdzono występowania węglanów w osadach, których brak wiązany jest z procesami wietrzenia chemicznego (Postma i in., 1991).

Na rozprzestrzenie utleniaczy występujących w warstwie wodonośnej wpływa zagospodarowanie terenu. Wody pochodzące z obszarów rolniczych zawierają azotany w ilości do 2,4 mmol/L, natomiast wody infiltrujące na obszarach leśnych są pozbawione azotanów (Postma i in., 1991; Miotliński, 2006). Na głębokości kilkunastu metrów poniżej zwierciadła wód podziemnych gwałtownie zanikają tlen oraz azotany i pojawiają się żelazo oraz siarczany w stężeniach od 0,05 do 0,25 mmolFe/L oraz od 0,3 do 0,7 mmolSO₄/L.

Strumień adwekcyjny utleniaczy w wodzie zasilającej zbiornik Rabis można oszacować, mnożąc średnie stężenia tlenu i azotanów przez średnią roczną wartość infiltracji efektywnej:

$$F_{ad}(\text{O}_2) = c(\text{O}_2) \cdot I_{ef} = 0,335 \text{ mmol/L} \cdot 375 \text{ L/m}^2/\text{rok} = 126 \text{ mmol/m}^2/\text{rok} \quad (8)$$

$$F_{ad}(\text{NO}_3^-) = c(\text{NO}_3^-) \cdot I_{ef} = 1,25 \text{ mmol/L} \cdot 375 \text{ L/m}^2/\text{rok} = 469 \text{ mmol/m}^2/\text{rok} \quad (9)$$

gdzie: F_{ad} – strumień adwekcyjny [mmol/m²/rok],

c – stężenie [mmol/L],

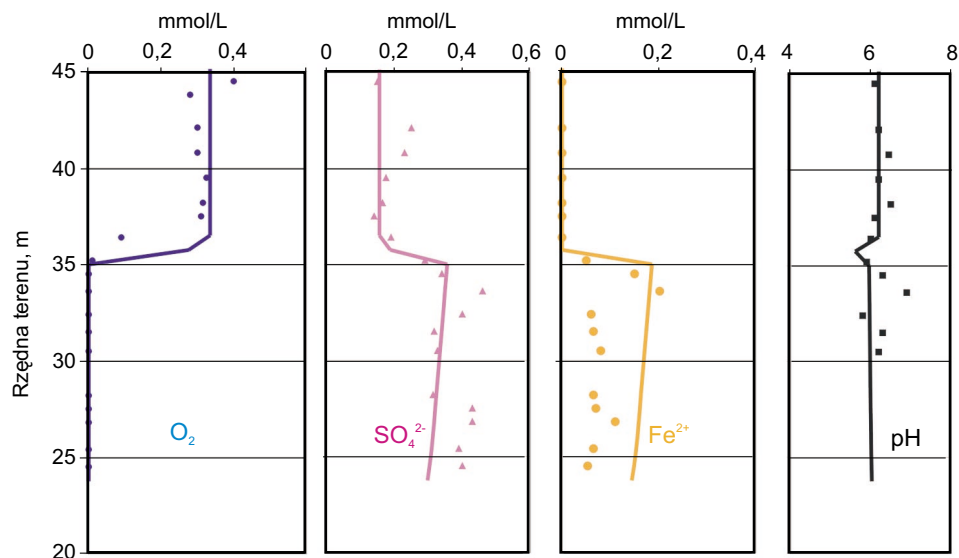
I_{ef} – infiltracja efektywna [mm/rok = L/m²/rok].

Porównanie wyników modelowania przeprowadzonego z wykorzystaniem Phreeqc z wynikami badań terenowych przedstawiono na rycinach 1 i 2. Obserwowany w otworach obserwacyjnych (jednometrowy interwał opróbowania) jednoczesny i nagły zanik tlenu oraz azotanów w strefie przejściowej sugeruje, że szybkość procesu utleniania pirytu jest większa niż składowa pionowa przepływu wód podziemnych (0,75 m/rok). Produkty utleniania pirytu stopniowo zanikają na większej głębokości aniżeli tlen i azotany, co związane jest z procesami redukcji siarczanów przez materię organiczną oraz z wytrącaniem siarczków żelaza. Wyniki modelowania dla obszaru zanieczyszczonego azotanami (ryc. 2) uwzględniają 24-letnią infiltrację wód o stężeniu azotanów równym 1,25 mmol/L.

Tabela 1. Ilościowe zestawienie substratów i produktów reakcji utleniania pirytu

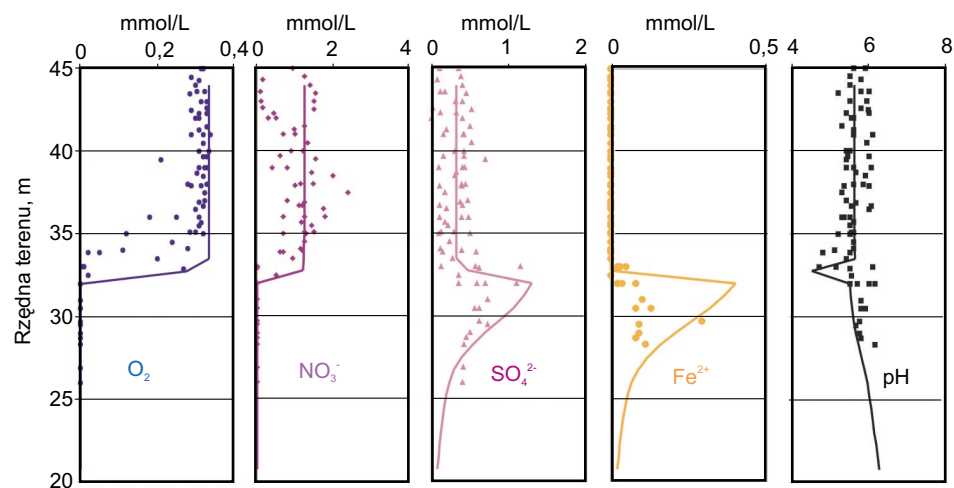
Table 1. Quantitative sheet of substrates and products of the pyrite oxidation reactions

Utleniacz	Strumień	Stężenie utleniacza [mmol/L (mg/L)]	Reakcja	Ilość utlenionego pirytu [mmol/L]	Stężenie żelaza [mmol/L (mg/L)]	Stężenie siarczanów [mmol/L (mg/L)]
Tlen (O ₂)	Adwekcyjny	0,36 (11,52)	(1)	0,1	0,1 (5,74)	0,21 (19,75)
			(2)	0,1	–	0,19 (18,43)
	Dyfuzyjny	19,47 (631,68)	(1)	5,56	5,56 (310,69)	11,13 (1068,07)
			(2)	5,19	–	10,38 (996,86)
Azotany (NO ₃ ⁻)	Adwekcyjny	1,5 (93,01)	(3)	0,54	0,54 (29,92)	1,07 (102,86)
			(4)	0,5	–	1,00 (96,00)
Żelazo (Fe ³⁺)	Adwekcyjny	1 (55,85)	(5)	0,07	1,07 (59,84)	0,14 (13,71)



Ryc. 1. Stężenia niektórych składników wód w profilu pionowym dla obszaru leśnego (nie zanieczyszczonego azotanami). Punkty oznaczają wartości pomierzone (wg Postma i in., 1991), linie – model Phreeqc

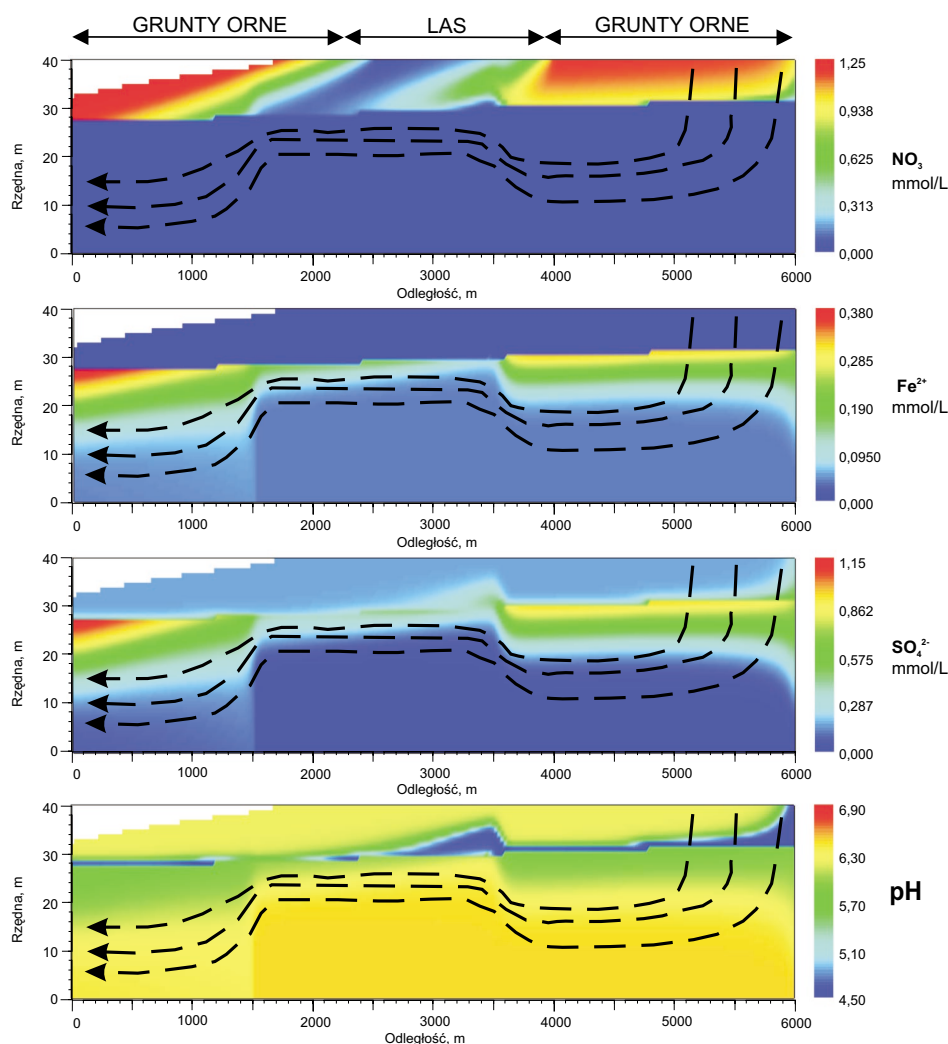
Fig. 1. The depth profile of selected compounds in groundwater below forest area (free of nitrate). Points refer to the experimental data that are taken from Postma et al. (1991), Lines – the Phreeqc modelling results



Ryc. 2. Stężenia niektórych składników wód w profilu pionowym dla obszaru rolniczego (zanieczyszczonego azotanami). Punkty oznaczają wartości pomierzone z 7 otworów obserwacyjnych (wg Postma i in., 1991), linie – model Phreeqc

Fig. 2. The depth profile of selected compounds in groundwater below agricultural areas (polluted by nitrate). Points refer to the experimental data (7 observation wells) that are taken from Postma et al. (1991), Lines – the Phreeqc modelling results

Za pomocą programu Phast modelowano zmiany w przekroju pionowym, wzdłuż linii prądu. Wymagało to wykonania i zweryfikowania numerycznego modelu przepływu wód. Woda podziemna przepływa ze wschodu na zachód (ryc. 3). We wschodniej i zachodniej części modelu (obszar rolny) ma miejsce infiltracja wód zawierających azotany. Obecność osadów o niższej przepuszczalności w środkowej części modelu, na rzędnych od 0 do 15 m powoduje, że przepływ wody następuje głównie w stropowej części warstwy wodonośnej. Model geochemiczny uwzględnia również utlenianie materii organicznej (Miotliński, 2006). Niska jej



Ryc. 3. Stężenia niektórych składników wód zbiornika Rabis w przekroju pionowym. Wynik modelowania z użyciem programu Phast. Strzałki oznaczają kierunki przepływu wód

Fig. 3. Concentrations of selected compounds in the Rabis aquifer shown in cross-section. The Phast modeling results. Arrows refer to the flowlines

reaktywność (kinetyka rozkładu oszacowana na podstawie kalibracji modelu – $1,5 \cdot 10^{-2}$ mmolC/L/rok przy zawartości materii organicznej równej 200 mmol/kg) nie wpływa w znaczący sposób na wyniki modelowania, podnosząc jedynie stężenie całkowitego węgla nieorganicznego (nie pokazano na rysunku) i pH na większych głębokościach zbiornika (ryc. 3). Tam siarczany pochodzące z utleniania piryty są akceptorami elektronów dla materii organicznej. Obniżony odczyn pH w strefie przejściowej jest spowodowany transportem jonów żelazowych w wyniku dyfuzji wstecznej ze strefy redukcji do strefy utleniania oraz wytrącaniem żelaza w formie tlenowodorotlenku. Szczegółowy opis wykonanych badań modelowych dla tego obiektu, z wykorzystaniem programów Phreeqc i Phast, jest przedstawiony w pracy Miotlińskiego (2006).

Utlenianie piryty przez tlen w strefie aeracji

Obniżenie zwierciadła wody wywołane eksploatacją warstwy wodonośnej powoduje odsłonięcie piryty znajdującego się wcześniej poniżej zwierciadła wody. Taka sytuacja ułatwia reakcje piryty z tlenem transportowanym dyfuzyjnie w strefie aeracji. Prezentowane poniżej dwa przykłady ilustrują wpływ utleniania piryty w zdrenowanej części warstwy wodonośnej na zmiany składu chemicznego wody w warstwie wodonośnej.

Przykład 2. Modelowanie utleniania piryty w strumieniu dyfuzyjnym tlenu.

Dla określenia wpływu utleniania piryty w strefie aeracji na zmiany składu chemicznego w warstwie wodonośnej należy najpierw określić ilość tlenu dostarczanego w strumieniu dyfuzyjnym. W tym celu, przyjmując głębokość do zwierciadła wody wynoszącą 10 m, przekształcono równanie Ficka do postaci (10):

$$F = -D \frac{\partial c}{\partial x} = \varepsilon_g D_{ef} \frac{c_{air} - 0}{0 - 10} \quad (10)$$

gdzie: F – strumień dyfuzyjny [$\text{mol}/\text{m}^2/\text{rok}$],

c – stężenie [mol/kg],

c_{air} – stężenie tlenu w powietrzu atmosferycznym ($8,58 \text{ mol}/\text{m}^3$),

x – odległość [m],

D – współczynnik dyfuzji [m^2/rok],

D_{ef} – współczynnik dyfuzji efektywnej [m^2/rok] (Jim, Jury, 1996 za Appelo, Postma, 2005),

$$D_{ef} = \frac{D_a \varepsilon_g^2}{\varepsilon^{0,67}}, \quad (11)$$

gdzie: D_a – współczynnik dyfuzji w powietrzu (około $10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$),

ε , ε_g – porowatość, porowatość wypełniona gazem [bezwym].

Jeśli średnia porowatość skał strefy aeracji wynosi 0,3, z czego 60% wypełnione jest gazem ($\varepsilon_g = 0,18$), to współczynnik dyfuzji efektywnej (D_{ef}) jest równy $18,9 \text{ m}^2/\text{rok}$. Zatem strumień tlenu przepływający przez strefę aeracji wynosi:

$$F(\text{O}_2) = -0,18 \cdot 18,9 \cdot \frac{8,58 - 0}{0 - 10} = 2,92 \text{ mmol/m}^2/\text{rok}$$

Jeśli infiltracja efektywna na badanym obszarze wynosi 150 mm/rok (L/m²/rok) to całkowite stężenie tlenu obliczymy ze wzoru (12):

$$c(\text{O}_2) = \frac{F(\text{O}_2)}{I_{ef}} = \frac{2,92}{150} = 0,01947 \text{ mol/L} = 19,47 \text{ mmol/L} \quad (12)$$

Ilości reagującego pirytu i stężenia uwolnionych substancji, określone na podstawie obliczeń stechiometrycznych, przedstawiono w tabeli 1.

Programy Phreeqc i Phast nie są dostosowane do modelowania procesów geochemicznych w strefie aeracji. Dyfuzyjny dostęp tlenu można jednak symulować „nie wprost”. Plik wejściowy programu Phreeqc przedstawia tabela 2. Za pomocą polecenia REACTION zdefiniowano wyliczoną z prawa Ficka ilość tlenu (19,47 mmol/L) reagującego z pirytem. Wyniki tak przeprowadzonej symulacji są zgodne z obliczeniami analitycznymi przedstawionymi w tabeli 1.

Przykład 3. Modelowanie utleniania pirytu w połączeniu z wymianą jonową i jego wpływu na zmiany składu chemicznego wody podziemnej.

Długotrwała eksploatacja wód podziemnych w utworach czwartorzędu wiąże się często z pogarszaniem się jakości wody w wyniku wzrostu stężeń siarczanów

Tabela 2. Utlenianie pirytu przez tlen w strefie aeracji. Plik wejściowy programu Phreeqc
Table 2. Pyrite oxidation by oxygen in unsaturated zone. The Phreeqc input file

```

TITLE Utlenianie pirytu w strumieniu dyfuzyjnym tlenu
SOLUTION 1                # Definicja roztworu początkowego
temp 10                   # Temperatura wody
pH 7
pe 4 O2(g) -0.678         # woda w równowadze z tlenem atmosferycznym log pO2 = 0.21
units mg/L                # stężenia w mg/L
Ca 40; Mg 12; Na 8; K 2; S(6) 20; Alkalinity 150 as HCO3; Cl 10
EQUILIBRIUM_PHASES 1
Pyrite 0 1                # 0 – indeks nasycenia dla pirytu, 1 – ilość dostępnego pirytu w molach
REACTION
O2                         # tlen jako reagent
19.47 mmoles               # ilość tlenu biorącego udział w reakcji
SELECTED_OUTPUT           # definicja pliku wyjściowego
- file przykład3.txt      # nazwa pliku
- totals O(0) S(6) Fe     # drukuj stężenia tlenu, siarczanów i żelaza
- equilibrium_phases Pyrite # drukuj ilość utlenionego pirytu
- reset false
END

```

Tabela 3. Jednowymiarowy model utleniania pirytu przez tlen w strefie aeracji i saturacji z uwzględnieniem wymiany jonowej. Plik wejściowy programu Phreeqc

Table 3. One-dimensional model of pyrite oxidation by oxygen in unsaturated and saturated zone which considers the subsequent effect of ion exchange. The Phreeqc input file

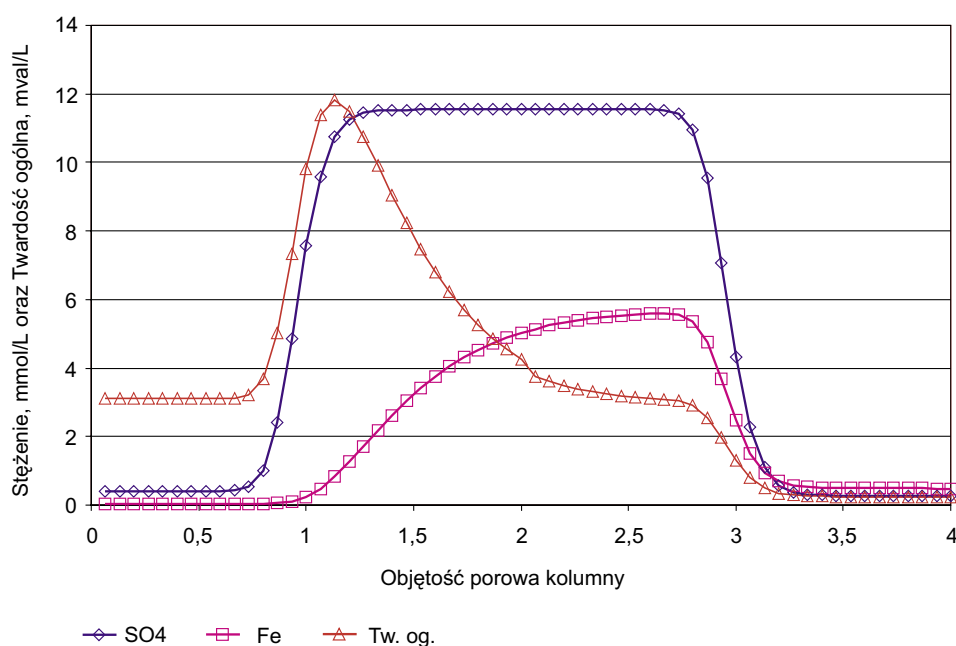
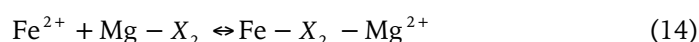
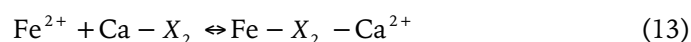
```

TITLE Modelowanie utleniania pirytu w połączeniu z wymianą jonową
SOLUTION 0                                #Definicja roztworu infiltrującego
temp 10
pH 7
pe 4 O2(g) -0.678
units mg/L
Ca 40; Mg 12; Na 8; K 2; S(6) 20; Alkalinity 150 as HCO3; Cl 10
REACTION 0                                # Reakcja z tlenem w strefie aeracji
O2; 19.47 mmoles
SAVE Solution 0
END
USE Solution 0
SOLUTION 1-15                              # Początkowy skład chemiczny wody wypełniającej
                                          „kolumnę”
temp 10
pH 7
pe 0
units mg/L
Ca 40; Mg 12; Na 8; K 2; S(6) 20; Alkalinity 150 as HCO3; Cl 10
EQUILIBRIUM_PHASES 1-15                  # Minerale występujące w „kolumnie”(komórki 1-15)
  Goethite 0 0
  Pyrite 0 10
EXCHANGE 1-15                              # Definicja pojemności wymiany jonowej
  X 0.009                                  # mol/l gdy CEC=1.5mval/kg, qo=1.8g/cm3, n=30%
- equilibrate with solution 1-15
TRANSPORT                                  # Warunki brzegowe dla „kolumny”
- cells 15
- shifts 30
- flow_direction forward
- boundary_conditions flux flux
- dispersivities 15*.1
- diffusion_coefficient 1e-009
- punch_cells 15
- warnings true
SELECTED_OUTPUT                             # Definicja pliku wyjściowego
- file przyklad3.txt
- totals Ca Mg Na K Fe S(6) Cl
- molalities HCO3-CaX2 MgX2 NaX KX Fe    # X – Skład kompleksu jonowymiennego
END

```

i żelaza oraz wzrostu wartości twardości ogólnej (Błaszyk, Górski 1978; Górski, 1981; Kowalczyk i in., 2002). W takich przypadkach, zwłaszcza gdy obecność węglanów w środowisku skalnym jest niewielka, głównymi czynnikami powodującymi te zmiany są utlenianie pirytu i wymiana jonowa. Przebieg i wpływ tych procesów na zmiany składu chemicznego wody w warstwie wodonośnej możemy prognozować za pomocą modelu numerycznego wykonanego z wykorzystaniem programu Phreeqc, tak jak to zrobiono w omawianym przykładzie.

Plik wejściowy dla programu Phreeqc wraz z niezbędnymi danymi przedstawia tabela 3, a wyniki modelowania przedstawiono na rycinie 4. W modelowaniu geochemicznym objętość porowa kolumny (oś x , ryc. 4) może być utożsamiana z czasem trwania pompowania. Stężenia składników i twardość wody (oś y , ryc. 4) odnoszą się do ostatniej, piętnastej komórki w kolumnie. Obserwowany wzrost stężenia siarczanów, będący wynikiem utleniania pirytu, jest równoczesny ze wzrostem wartości twardości ogólnej. Żelazo pojawia się z opóźnieniem względem siarczanów i twardości. Retardacja wzrostu stężenia żelaza jest wynikiem procesu jego wymiany jonowej z wapniem i magnezem wg reakcji (13) i (14):



Ryc. 4. Wyniki modelowania (Phreeqc) utleniania pirytu na skutek dyfuzyjnego dostępu tlenu z uwzględnieniem występowania procesów wymiany jonowej

Fig. 4. The modeling results (Phreeqc) of pyrite oxidation by diffusive transport of oxygen and subsequent effect of ion exchange

W wyniku powyższych reakcji następuje także wzrost twardości wody.

Utlenianie pirytu w środowisku węglanowym również skutkuje wzrostem stężenia siarczanów i twardości. W takim przypadku bezpośrednimi przyczynami wzrostu twardości są procesy rozpuszczania wapieni (reakcja 6) i/lub dolomitów towarzyszące procesom utleniania siarczków. Tylko w skrajnych przypadkach w roztworze znajduje się żelazo, ponieważ buforująca rola rozpuszczających się węglanów sprzyja wytrącaniu żelaza w formie tlenowodorotlenkowej.

5. Dyskusja i uwagi końcowe

Zastosowanie pierwszego prawa Ficka w szacowaniu strumienia tlenu dopływającego do warstwy zawierającej piryt wiąże się z wieloma ograniczeniami i uproszczeniami. Podejście to nie uwzględnia procesów biologicznej konsumpcji tlenu w strefie glebowej i głębszych częściach strefy aeracji. Wiadomo też, że w strefie aeracji pewien udział w transporcie gazu ma adwekcja (Binning i in., 2004). Ponadto prawo Ficka zakłada stały gradient stężenia i nie uwzględnia interakcji z innymi gazami transportowanymi w strefie aeracji.

Stosunkowo wysokie stężenia produktów utleniania pirytu oszacowane za pomocą prawa Ficka nie muszą w rzeczywistości przenosić się na równie wysoki wzrost stężeń składników w wodzie. Na przykład skutki utleniania pirytu w strefach wpływu ujęć wód podziemnych mogą być łagodzone przez mieszanie się wód w profilu warstwy wodonośnej i w samych studniach eksploatacyjnych.

Niekiedy bardziej słuszne okazuje się szacowanie ilości utlenionego pirytu na podstawie stężeń siarczanów (Elberling, Nicholson, 1996). Metoda ta, choć znajduje zastosowanie na obszarach hałd górniczych, nie zawsze może być wykorzystana. Może tak być w przypadku, kiedy konieczne jest uwzględnienie azotanów jako potencjalnego utleniacza. Model numeryczny umożliwi wtedy oszacowanie udziału azotanów w tym procesie. Pomocniczą wskazówką może się wówczas okazać odczyn pH, który wzrasta w przypadku niekompletnego utleniania pirytu przez azotany, zgodnie z reakcją (3).

Pewnym ograniczeniem zastosowanych schematów modelowych jest założenie równowagi miejscowej, czyli nieuwzględnianie kinetyki procesu utleniania pirytu. Uważamy jednak, że proces ten w środowisku wód podziemnych w większości przypadków limitowany jest adwekcyjnym transportem wody, a nie czynnikami kinetycznymi. Dla aplikacji modelowych założenie to oznacza, że jeśli woda zawierająca utleniacze dopływnie do komórki dyskretyzacyjnej, w której znajduje się piryt – natychmiastowo nastąpi jego utlenienie.

Przedstawione przykłady potwierdzają niewątpliwą przydatność modelowania numerycznego dla symulacji przebiegu procesów utleniania pirytu w środowisku geologicznym i prognozowania ich wpływu na zmiany składu chemicznego wód podziemnych. W szczególności wygodnym i przyjaznym dla hydrogeologa narzędziem okazuje się program Phast. Umożliwia on symulowanie zmian składu chemicznego wody w warstwie wodonośnej w układzie 3D i bazuje na modelu

przepływu wody, który należy wykonać najpierw, aby potem mogło być przeprowadzone modelowanie geochemiczne.

Literatura

- Appelo C.A.J., Postma D., 2005. *Geochemistry, groundwater and pollution*, 2nd edition. AA Balkema, Rotterdam.
- Bethke C.M., 1996. *Geochemical reaction modelling. Concepts and applications*. Oxford University Press, Inc. New York.
- Binning P., Postma D., Russell T.F., 2004. The balance between advection and diffusion in reactive gas transport during pyrite oxidation in the unsaturated zone. W: *Computational Methods in Water Resources. Proceedings of the XVth International Conference*, June 13–17, 2004, Chapel Hill, s. 891–902. Elsevier, Amsterdam.
- Błaszyk T., Górski J., 1978. Zmiany jakości wód podziemnych w warunkach intensywnej eksploatacji. IKŚ, Wyd. Akcydensowe, Warszawa.
- Elberling B., Nicholson R.V., Davis D.J., 1993. Field evaluation of sulphide oxidation rates. *Nord. Hydrol.* 24(5): 323–338.
- Elberling B., Nicholson R.V., Reardon E.J., Tibble P., 1994. Evaluation of sulphide oxidation rates – A laboratory study comparing oxygen fluxes and rates of oxidation product release, *Can. Geotech. J.* 31: 375–383.
- Elberling B., Nicholson R.V., 1996. Field determination of sulphide oxidation rates in mine tailings. *Water Resour. Res.* 32(6): 1773–1784.
- Elberling B., Larsen F., Christensen S., Postma D., 1998. Gas transport in a confined unsaturated zone during atmospheric pressure cycles. *Water Resour. Res.* 34(11): 2855–2862.
- Górski J., 1981. Kształtowanie się jakości wód podziemnych utworów czwartorzędowych w warunkach naturalnych oraz wymuszonych eksploatacją. Inst. Kszt. Śr., Warszawa.
- Jim Y., Jury W.A., 1996. Characterizing the dependence of gas diffusion coefficient on soil properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60: 66–71.
- Knapp R.B., 1989. Spatial and temporal scales of local equilibrium in dynamic fluid-rock systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53: 1955–1964.
- Koelle W., Strebel O., Boetcher J., 1985. Formation of sulfate by microbial denitrification in a reducing aquifer. *Wat. Supply* 3: 35–40.
- Kowalczyk A., Miotliński K., Wojtal G., 2002. Ekspertyza hydrogeologiczna określająca możliwości eksploatacji wody ujęciem Bogumińska w Raciborzu. *Arch. ZBU Intergeo*, Sosnowiec.
- Langmuir D., 1997. *Aqueous Environmental Geochemistry*. Pearson Prentice-Hall, Upper Saddle River.
- Mason E.A., Malinauskas A.P., 1983. Gas transport in porous media: The dusty-gas model. *Chem. Eng. Monogr.*, 17,194. Elsevier, New York.
- Massmann G., Tichomirowa M., Merz C., Pekdeger A., 2003. Sulfide oxidation and sulfate reduction in a shallow groundwater system (Oderbruch Aquifer, Germany). *J. Hydrol.* 278: 231–243.
- Miotliński K., 2006. Modelling of redox processes in a nitrate-polluted sandy aquifer. *Mat. X Międzyn. Konf. Nauk. Hydrogeochemia '06*. Sosnowiec.
- Moses C.O., Nordstrom D.K., Herman J.S., Mills A.L., 1987. Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51: 1561–1571.
- Parkhurst D.L., Appelo C.A.J., 1999. *User's Guide to Phreeqc (Version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemi-*

- cal calculations. Water-Resources Investigations Report 99-4259. U.S. Geological Survey (usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/index.html).
- Parkhurst D.L., Kipp K.L., Engesgaard P., Charlton S.R., 2004. PHAST—A program for simulating ground-water flow, solute transport, and multicomponent geochemical reactions. Techniques and Methods 6-A8, U.S. Geological Survey.
- Postma D., 1983. Pyrite and siderite oxidation in swamp sediments. *Jour. Soil Sci.* 34: 163–182.
- Postma D., Boesen C., Kristansen H., Larsen F., 1991. Nitrate reduction in an unconfined sandy aquifer: water chemistry, reduction processes and geochemical modeling. *Water Resour. Res.* 27: 2027–2045.
- Ratajczak T., Witczak S., 1983. Mineralogia i hydrogeochemia żelaza w kolmatacji filtrów studziennych ujmujących wody czwartorzędowe. *Zesz. Nauk. AGH, seria Geologia*, t. 29.
- Stumm W., Morgan J.J., 1996. *Aquatic chemistry. Chemical equilibria and rates in natural waters*. 3rd edition. John Wiley & Sons, Inc.
- Tesoriero A.J., Liebscher H., Cox S.E., 2000. Mechanism and rate of nitrification in an agricultural watershed: Electron and mass balance along groundwater flowpaths. *Water Resour. Res.* 36: 1545–1559.
- Thorstenson D.C., Pollock D.W., 1989. Gas transport in unsaturated zones: multicomponent systems and the adequacy of Fick's laws. *Water Resour. Res.* 25: 477–507.
- Younger P.L., Banward S.A., Hedin R.S., 2002. *Mine water: hydrology, pollution, remediation*. Kluwer, Dordrecht.