

## Zmienność składu chemicznego kwaśnych wód spływu powierzchniowego z czynnej hałdy odpadów górniczych reprezentujących osady krakowskiej serii piaskowcowej Górnośląskiego Zagłębia Węglowego

Arkadiusz Bauerek<sup>1</sup>, Małgorzata Bebek<sup>1</sup>, Robert Frączek<sup>2</sup>,  
Krzysztof Paw<sup>2</sup>, Witold Kasperkiewicz<sup>2</sup>



A. Bauerek



M. Bebek



R. Frączek



K. Paw



W. Kasperkiewicz

**Variability of chemical composition of acidic runoff waters from an active spoil heap of mining wastes representing sediments of the Cracow Sandstone Series of the Upper Silesian Coal Basin.** *Prz. Geol.*, 65: 450–458.

*Abstract.* Analysis of physical and chemical properties of water runoff samples collected in the vicinity of a spoil heap near the coal mine in Libiąż showed that they represented a classic example of acid mine drainage. For the first time in the Upper Silesian Coal Basin, it has been documented that rainwater in contact with a surface layer of waste containing pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) and scarce carbonate phases, produces strongly acidified wastewater. This process is accompanied by a dramatic increase in the concentration of dissolved ions (eg.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Mn}$ ). Further geochemical changes occur in the ditch collecting water runoff at the base of the heap. At this stage, oxidation of pyrite catalyzed by bacteria, followed by hydrolysis of iron  $\text{Fe}^{3+}$  to form goethite ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) leads to conversion of the less acidic (pH 2.6–3.5), short-time retention runoff water into the aggressive stagnant runoff water (pH 2.1–2.8). Further disintegration of Carboniferous claystones occurs in the acidic stagnant water environment, leading to the decomposition of mineral phases containing heavy metals dispersed in the rock matrix and to mobilization of Zn, Ni, Cu, Cd, Co, and Cr.

**Keywords:** acid mine drainage, AMD, coal mining waste, Upper Silesian Coal Basin, heavy metals, sulphates

Kwaśne, często czerwone wody powstałe na skutek działalności górniczej najczęściej określa się mianem „kwaśne wody kopalniane” (*acid mine drainage* – AMD). Zestawienie kilku definicji stosowanych równorzędnie przez Agencję Ochrony Środowiska USA (US EPA; [www.epa.gov/research/epa-science-vocabulary](http://www.epa.gov/research/epa-science-vocabulary)) pozwala opisać zjawisko AMD jako odpływ wód o niskim pH, wysokich stężeniach siarczanów, żelaza i innych metali z rejonów wydobywania węgla lub rud metali. Podstawowym procesem odpowiedzialnym za generowanie AMD jest katalizowane przez mikroorganizmy utlenianie pirytu. Pojęcie AMD jest używane do opisu zarówno kwaśnych wód wypływających z wyrobisk podziemnych i odkrywkowych, jak i odcieków powstających wtórnie, w kontakcie wody z odpadami górniczymi (EPA, 1994).

Występowanie na terenie Polski kwaśnych wód związanych z działalnością górniczą jest znane z rejonu Łuku Mużakowa (Jędrzak, 1997; Skoczyńska-Gajda & Labus, 2011; Lutyńska & Labus, 2015), Rudaw Janowickich (Jeziński, 2002; Jeziński i in., 2006; Migaszewski i in., 2007), Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (GZW) i jego obrzeżenia (Pluta, 2004, 2009; Szczepańska-Plewa i in., 2010; Molenda, 2011, 2014) oraz Gór Świętokrzyskich (Migaszewski i in., 2007). Niewielka liczba udokumentowanych przykładów sprawia, że zjawisko to wydaje

się być raczej mało znaną w Polsce ciekawostką geochemiczną, nie zaś istotnym problemem środowiskowym.

Na obszarze GZW występowanie kwaśnych wód kopalnianych jest słabo rozpoznane. Dotychczas w tym rejonie procesy związane z kwaśnym drenażem zaobserwowano w odciekach (pH 4,5–8,4) oraz wodach porowych (pH 4,5–7,1) z nieredoponowanych i powtórnie przerabianych odpadów pogórniczych (Szczepańska-Plewa i in., 2010). Obecność kwaśnych wód stwierdzono również (pH 3,0–4,8) w podziemnych wyrobiskach kopalń „Marcel”, „Moszczenica” i „Jastrzębie” (Pluta, 2004). Przejawem procesów związanych z kwaśnym drenażem zachodzącym w wyrobiskach górniczych są wypływy wód intensywnie zabarwionych na kolor pomarańczowy hydroksytlenkami żelaza ( $\text{FeOOH}$ ). Zjawiska takie zidentyfikowano w wypływie ze sztolni nr 318 (pH ~ 6,0) do rowu Murckowskiego (Molenda, 2014) oraz w kanale odprowadzającym wody z odwodnienia kopalni Niwka-Modrzejów (pH 7,1) do rzeki Czarna Przemsza (Pluta, 2009).

Na obszarze północnego obrzeżenia GZW zlokalizowano również pojedyncze, niewielkie zbiorniki z kwaśnymi wodami po dawnej kopalni Pb-Ag-Fe Bibiela-Pasieki (pH 3,1–3,6) oraz po eksploatacji węgla brunatnego w

<sup>1</sup> Główny Instytut Górnictwa, pl. Gwarków 1, 40-166 Katowice; [a.bauerek@gig.eu](mailto:a.bauerek@gig.eu).

<sup>2</sup> TAURON Wydobycie S.A., ZG „Janina”, ul. Górnicza 23, 32-590 Libiąż.

miejsowości Kuźnica Masłońska (pH 3,5–4,2) (Molenda, 2011).

Zastanawiającym jest, że w regionie, gdzie na 160 hałdach pozostaje nadal zdeponowanych ok. 480 mln t podatnych na wietrzenie odpadów z górnictwa węgla kamiennego zawierających piryt (Szczepańska & Twardowska, 1999; GUS, 2015), jedynie w stawie „Dorota”, w Sosnowcu-Kazimierzu udokumentowano występowanie wody powierzchniowej o kwaśnym odczynie (pH 3,2–3,9), która znajduje się pod wpływem odpadów górniczych (Molenda, 2011). W GZW brak jest natomiast innych znanych przykładów powierzchniowego występowania kwaśnych wód o niskim pH oraz wysokich stężeniach siarczanów i metali, licznie reprezentowanych na amerykańskich (Bayless & Olyphant, 1993; Cravotta III, 1994; Cravotta III & Brady, 2015) i brytyjskich (Younger, 1995) obszarach górnictwa węgla kamiennego.

Celem niniejszej publikacji jest udokumentowanie wód kwaśnych tworzących się w kontakcie wód opadowych z odpadami górniczymi. W artykule przedstawiono wyniki badań wód spływu powierzchniowego z czynnej hałdy odpadów górnictwa węgla kamiennego Zakładu Górniczego „Janina”, należącego do TAURON Wydobywanie S.A. w Libiążu, reprezentujących klasyczny przykład kwaśnych wód kopalnianych. Określono również zmienność składu chemicznego kwaśnych wód – parametr ważny w kontekście doboru technologii neutralizacji AMD.

## METODYKA BADAŃ I DANE

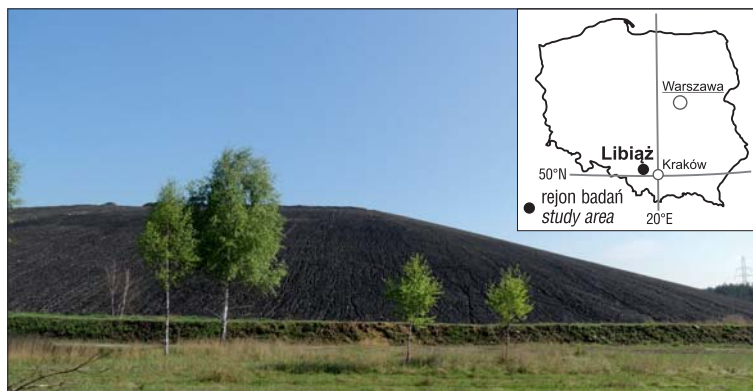
### Charakterystyka i lokalizacja obiektu badań

Badania składu chemicznego wód spływu powierzchniowego prowadzono w otoczeniu czynnej hałdy odpadów górniczych w Libiążu, woj. małopolskie (ryc. 1). Na hałdzie funkcjonującej od lat 80. XX w. są składowane odpady górnicze z Zakładu Przeróbki Mechanicznej Węgla Zakładu Górniczego „Janina” oraz przede wszystkim odpady z robót przygotowawczych. Obiekt ten zajmuje powierzchnię 33,51 ha, przy wysokości względnej do 35 m.

Na hałdzie w Libiążu są składowane odpadowe ilowce wieku karbońskiego, powstałe podczas eksploatacji węgla kamiennego z warstw łazickich i libiąskich (westfal C i D) krakowskiej serii piaskowcowej (Gabzdyl & Gorol, 2008).

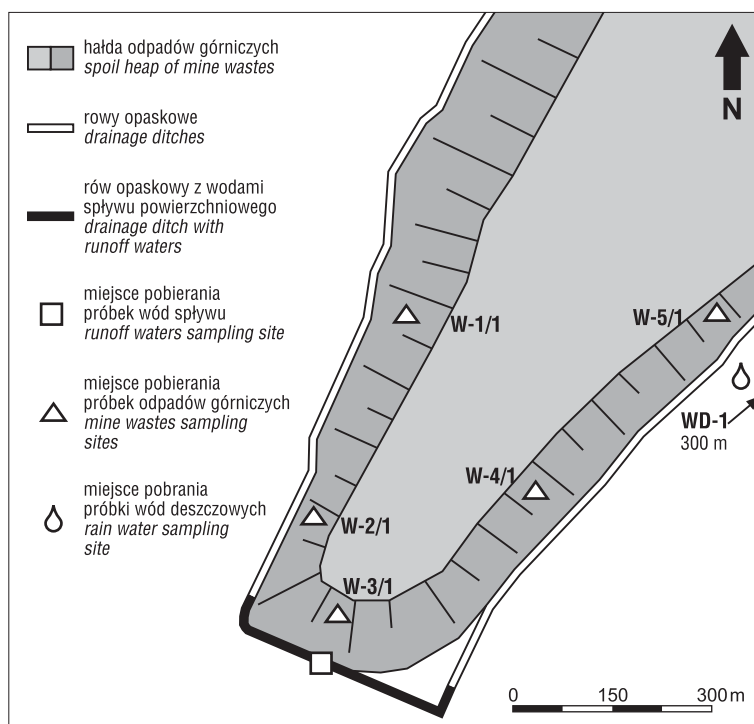
Podłoże hałdy stanowią plejstocenijskie piaski i żwiry akumulacji lodowcowej zlodowacenia środkowo-polskiego (Żero, 1956). Miąższość tych osadów wynosi od 2 m w części północnej do 16 m w części południowej. Poniżej piasków występują płaty wapienie warstw gogolińskich triasu środkowego, zalegające na piaskowcach arkozowych karbonu górnego.

Zwierciadło wód podziemnych czwartorzędowego poziomu wodonośnego, związanego z zawadzionymi piaskami i żwirami, znajduje się na głębokości ok. 4,0 m p.p.t.



Ryc. 1. Czynna część hałdy odpadów z górnictwa węgla kamiennego w Libiążu. Fot. K. Paw

Fig. 1. Active part of the spoil heap of coal mine wastes in Libiąż. Photo by K. Paw



Ryc. 2. Lokalizacja miejsc pobierania próbek wód i odpadów na terenie hałdy w Libiążu

Fig. 2. Location of waters and wastes sampling sites on the spoil heap in Libiąż

w rejonie południowego obrzeżenia hałdy. Wody poziomu czwartorzędowego nie mają kontaktu z wodami spływu powierzchniowego retencjonowanymi w rowie opaskowym.

### Pomiary terenowe i pobieranie próbek

W ramach badań prowadzonych w latach 2013–2016 pobrano próbki: wód spływu powierzchniowego, odpadów górniczych oraz wód deszczowych.

Osiem próbek wód spływu powierzchniowego pozyskano w rowie opaskowym ograniczającym hałdę od strony południowej (ryc. 2). Cztery z nich były reprezentatywne dla krótko retencjonowanych (KR) wód spływu powierzchniowego, które opróbowano w czasie do 4 dni od wystąpienia poszczególnych epizodów spływu. Natomiast cztery próbki pobrano jako wody stagnujące (S) w rowie opaskowym przez okres od ok. jednego do kilku miesięcy od wy-

stąpienia ostatniego splywu powierzchniowego. Próbkę odpadów górniczych uzyskano w pięciu miejscach z powierzchniowej warstwy materiału (0,0–3,0 cm) budującego skarpy hałdy. Próbkę oznaczoną jako W-1/1, W-2/1, W-3/1, W-4/1 i W-5/1 umieszczano w workach z polipropylenu. Próbkę wód deszczowych WD-1 pochodzi z miejsca położonego 300 m od hałdy, w kierunku wschodnim (ryc. 2).

Pomiary terenowe parametrów wód, takich jak: pH, przewodność elektrolityczna właściwa (PEW), potencjał redoks, tlen rozpuszczony oraz temperatura, przeprowadzono z wykorzystaniem wielofunkcyjnego miernika WTW MultiLine 350i.

Próbki wód przeznaczone do badań laboratoryjnych pobierano do butelek ze szkła lub tworzywa sztucznego, w zależności od badanego parametru (grupy parametrów chemicznych) i natychmiast dostarczano do laboratorium. Z wyjątkiem pomiarów terenowych oraz kwasowości pozostałe wskaźniki oznaczono w próbkach przesączonych w terenie przez filtr o średnicy porów 0,45  $\mu\text{m}$ .

### Przygotowanie próbek i analizy chemiczne

Kwasowość ogólną i mineralną oznaczono metodą miareczkowania potencjometrycznego (na gorąco, z nadtlaniem wodoru) wg metodyki American Public Health Association (1998) z niepewnością rozszerzoną  $U$  wynoszącą 20%. Stężenie chlorków ( $U = 8\%$ ) i siarczanów ( $U = 10\%$ ) oznaczono techniką chromatografii jonowej za pomocą chromatografu jonowego DIONEX ICS-1100. Analizę stężeń Ca, Mg, Na, K, Al, Mn,  $\text{Fe}_{\text{całk}}$ , Zn ( $U = 10\%$ ); Co, Cu, Ni ( $U = 20\%$ ); As, Cd, Cr i Pb ( $U = 25\%$ ) w próbkach wód wykonano techniką spektrometrii emisyjnej plazmowej jonizacją w plazmie sprężonej indukcyjnie (ICP-AES) przy użyciu spektrometru Perkin-Elmer Optima 5300DV. Substancje rozpuszczone oznaczono metodą wagową ( $U = 10\%$ ), żelazo  $\text{Fe}^{2+}$  – metodą spektrofotometryczną z wykorzystaniem spektrofotometru SPEKOL 1200 ( $U = 10\%$ ). Stężenie żelaza  $\text{Fe}^{3+}$  obliczono jako różnicę stężeń żelaza całkowitego ( $\text{Fe}_{\text{całk}}$ ) i żelaza  $\text{Fe}^{2+}$ .

Badania mineralogiczne próbek odpadów górniczych wykonano metodą proszkową (DSH) w geometrii Bragg-Brentano, wykorzystując dyfraktometr D8 Discover firmy Bruker, promieniowanie  $\text{CuK}\alpha$ , filtr Ni i detektor LYNXEYE\_XE. Niepewność pomiarów oznaczeń kwarcu i substancji amorficznej wynosi  $\pm 0,5\%$ , a dla pozostałych faz  $\pm 1,0\%$ .

Oznaczenie zawartości siarki całkowitej w próbkach odpadów wykonano metodą wysokotemperaturowego spalania z detekcją w podczerwieni (IR) analizatorem CHS 900 firmy ELTRA GmbH. Zawartość siarki w odpadach oznaczono z niepewnością  $U = 14\%$ .

Wyliczenie wskaźników nasycenia (SI) hydroksytlenków żelaza, glinu i manganu obecnych w kwaśnych wodach splywu powierzchniowego przeprowadzono przy użyciu programu PHREEQC for Windows (Parkhurst & Appelo, 1999). Ocenę możliwości wytrącania z roztworu wymienionych faz sporządzono na podstawie wyliczonych wartości SI. Wartości SI  $> 0$  wskazują, że roztwór jest przesycony w odniesieniu do danej fazy mineralnej, SI  $< 0$  – roztwór jest niedosycony, a SI = 0 oznacza, że roztwór jest w równowadze z fazą mineralną.

## WYNIKI BADAŃ

### Odpady górnicze budujące powierzchnię hałdy

Powierzchnia odpadów wizualnie stanowi mieszaninę okruchów mineralnych (iłowce, drobiny piaskowców, otoczaki kwarcu) różnej frakcji, barwy szarej z czarnymi okruchami węgla. Licznie występują okruchy pirytu w różnym stadium wietrzenia (ryc. 3).

Minerały ilaste, których sumaryczny udział wynosi od 20 do 36%, oraz substancja amorficzna (głównie węgiel) o zawartości od 21,1 do 24% decydują o podatności na procesy wietrzeniowe odpadów zdeponowanych w warunkach



Ryc. 3. Powierzchnia hałdy tworzona przez mieszaninę ziaren mineralnych z wietrzącym pirytem oraz okruchów węgla kamiennego. Fot. A. Bauerek

Fig. 3. Surface of the spoil heaps created by a mixture of mineral grains. Photo by A. Bauerek

Tab. 1. Skład mineralny odpadów górniczych z warstwy powierzchniowej

Table 1. Mineral composition of mine wastes from the surface layer

Fazy mineralne <i>Mineral phases</i>	Minimum <i>Minimum</i>	Maksimum <i>Maximum</i>
Kwarc / <i>Quartz</i> ( $\text{SiO}_2$ )	37,5	42,5
Kaolinit / <i>Kaolinite</i> ( $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$ )	10	18
Skalenie (potasowe <sup>1</sup> + plagioklasy <sup>2</sup> ) <i>Feldspars (potassium<sup>1</sup> + plagioclase<sup>2</sup>)</i>	5	9
Illit / <i>Illite</i> ( $\text{KA}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ )	6	8
Montmorillonit / <i>Montmorillonite</i> ( $\text{Na}_{0,33}(\text{Mg}_{0,33}\text{Al}_{1,67})[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )	1	2
Struktury miesznopakietowe, prawdopodobnie illit-smektyt <i>The mixed-layered phases – probably illite-smectite</i>	0	1
Chloryt / <i>Chlorite</i> ( $(\text{Mg},\text{Fe})_6[(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_8]$ )	1	3
Piryty / <i>Pyrite</i> ( $\text{FeS}_2$ )	1	2
Gips / <i>Gypsum</i> ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	0	1
Muskowit / <i>Muscovite</i> ( $\text{KA}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ )	2	4
Dolomit / <i>Dolomite</i> ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ )	0	2
Substancja amorficzna <i>Amorphous substance</i>	21,1	24

<sup>1</sup> – skalenie potasowe / *potassium feldspars* –  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$

<sup>2</sup> – plagioklasy / *plagioclases*: albit / *albite*  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  – anortyt / *anortite*  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$



**Tab. 2.** Skład chemiczny wody deszczowej pobranej w sąsiedztwie hałdy  
**Table 2.** Chemical composition of rainwater collected in the vicinity of the spoil heap

Numer próbki Sample number	Parametry Parameters											
	pH	PEW	Kwasowość ogólna Total acidity	Zasadowość Alkalinity	O <sub>2</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	–	μS/cm	mg/dm <sup>3</sup> CaCO <sub>3</sub>		mg/dm <sup>3</sup>							
WD_1	7,50	32,00	55,00	8,00	13,00	3,79	0,50	0,62	0,20	1,60	4,00	9,76

PEW – przewodność właściwa / specific conductivity

hipergenicznych. Ze środowiskowego punktu widzenia najważniejsza jest obecność podatnego na wietrzenie pirytu, którego udział w odpadach wynosi od 1 do 2% (tab. 1), oraz duża zawartość siarki całkowitej wynosząca od 2,14 do 4,22% (średnio 2,47%).

### Skład chemiczny wody deszczowej

Badania wody deszczowej, jako medium wchodzącego w reakcję z odpadami górnictwami, podjęto w celu określenia początkowego składu chemicznego wód, stanowiącego punkt odniesienia do zobrazowania ich przemian geochemicznych zachodzących w otoczeniu hałdy. Wartości podstawowych parametrów fizykochemicznych wody deszczowej przedstawiono w tabeli 2.

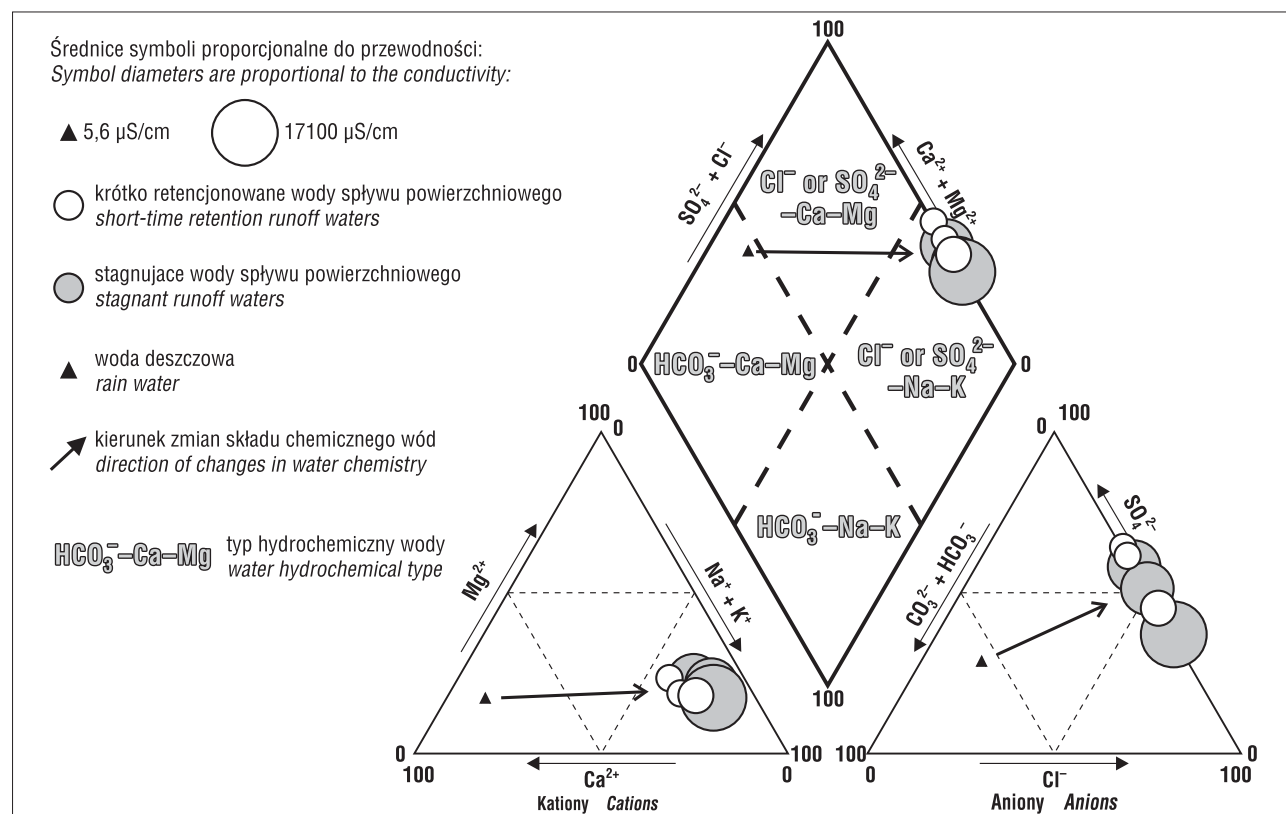
### Parametry fizykochemiczne wód spływu powierzchniowego

Wody spływu powierzchniowego, których występowanie stwierdzono w otoczeniu hałdy ZG „Janina”, należą do wód kwaśnych (pH od 2,1 do 3,5). Charakter hydrochemicz-

ny badanych wód przedstawiony na diagramie rombowym Pipera w modyfikacji Monitiona (Bagińska & Macioszczyk, 1986) wskazuje, że są to wody typu chlorkowo-siarczanowo-sodowego (Cl–SO<sub>4</sub>–Na) lub siarczanowo-chlorkowo-sodowego (SO<sub>4</sub>–Cl–Na) (ryc. 4). Suma dominujących anionów (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + Cl<sup>-</sup>) wyrażona w procentach miligramorównoważników wynosi 98,1–99,9% mval, przy zawartości siarczanów od 36,8 do 61,6% mval oraz chlorków 37,6–62,7% mval. Udział sodu jako głównego kationu jest mniejszy i wynosi od 36,8 do 61,6% mval. Uzupełnieniem składu kationowego są jony magnezu, wapnia i żelaza.

Analiza stężeń pozostałych wskaźników pozwala wydzielić wśród danych dwie wyraźnie różniące się od siebie grupy. Do pierwszej można zaliczyć wody o stężeniu substancji rozpuszczonych i przewodności właściwej wynoszących średnio 4400 mg/dm<sup>3</sup> i 5537 μS/cm (tab. 3), które określono jako krótko retencjonowane (KR) wody spływu powierzchniowego.

Drugą grupę stanowią stagnujące (S) wody spływu powierzchniowego, o prawie trzykrotnie większej minera-



**Ryc. 4.** Skład chemiczny badanych wód deszczowych i wód spływu powierzchniowego  
**Fig. 4.** Chemical composition of analyzed rainwater and runoff waters

**Tab. 3** Parametry statystyczne wód spływu powierzchniowego z otoczenia hałdy w Libiążu  
**Table 3.** Statistical parameters of runoff waters from the vicinity of the spoil heap in Libiąż

Parametr Parameter	Jednostka Unit	Krótko retencjonowane wody spływu powierzchniowego Short-term retention runoff waters			Stagnujące wody spływu powierzchniowego Stagnant runoff waters		
		Minimum Minimum	Maksimum Maximum	Średnia geometryczna Geometric mean	Minimum Minimum	Maksimum Maximum	Średnia geometryczna Geometric mean
pH	–	2,6	3,5	2,9	2,1	2,8	2,4
PEW	μS/cm	4380	8950	5540	10 300	17 800	14 000
Tlen rozpuszczony Dissolved oxygen	mg/dm <sup>3</sup>	7,4	8,1	7,7	8,2	12	10
Potencjał redoks Redox potential	mV	405	486	461	476,0	527	500
Temperatura Temperature	°C	16,1	21,4	18,6	1,7	20	10
Substancje rozpuszczone Dissolved solids	mg/dm <sup>3</sup>	3240	7000	4400	8900	17100	12700
Kwasowość ogólna Total acidity	mg/dm <sup>3</sup> CaCO <sub>3</sub>	109	890	509	1200	3050	2030
Kwasowość mineralna Mineral acidity		42	430	194	618	1470	1040
Cl <sup>-</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	790	2100	1100	2300	5400	3400
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		1090	2300	1700	3500	5800	4450
Ca <sup>2+</sup>		165	277	206	269	475	345
Mg <sup>2+</sup>		104	196	136	239	454	344
Na <sup>+</sup>		637	1410	837	1500	3730	2250
K <sup>+</sup>		17,7	26,8	22,3	4,8	91,6	25,4
Al		4,80	55,8	26,9	77,0	260	133
Mn		2,40	6,90	4,90	9,50	16,8	12,2
Fe <sub>całk.</sub> / Fe <sub>tot.</sub>		27,2	125	70,7	260	400	324
Fe <sup>2+</sup>		12,0	37,0	23,0	42,0	103,0	77,1
As		0,01	0,026	0,013	0,025	0,25	0,087
Cr		0,003	0,092	0,026	0,09	0,47	0,22
Zn		3,5	6,7	4,87	7,80	17,7	10,7
Cd		0,008	0,015	0,011	0,014	0,040	0,021
Co		0,13	0,34	0,24	0,26	0,81	0,46
Cu		0,04	0,43	0,19	0,39	1,50	0,79
Ni	0,26	0,76	0,49	0,61	2,10	1,12	
Pb	0,033	0,058	0,044	0,017	0,084	0,038	

PEW – przewodność właściwa / specific conductivity

lizacji (średnio 12 688 mg/dm<sup>3</sup>) i 2,5-krotnie większej przewodności właściwej (średnio 13 963 μS/cm).

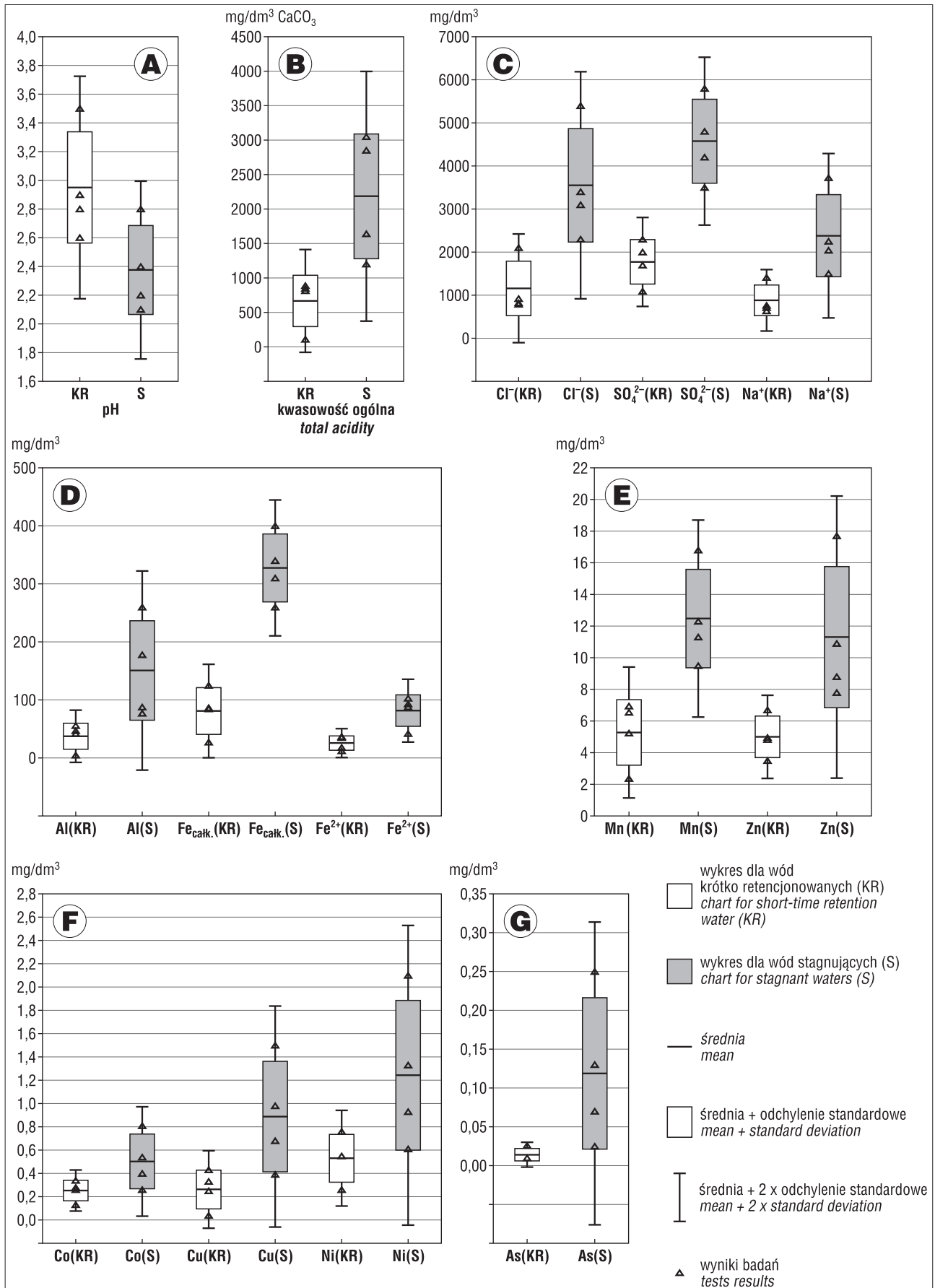
Odczyn badanych próbek wód jest silnie kwaśny (ryc. 5A) i dla wód krótko retencjonowanych zakres pH obejmuje wartości od 2,6 do 3,5 (średnio 2,9), a dla wód stagnujących 2,1–2,8 (średnio 2,4). Natomiast charakterystycznym parametrem różnicującym wyraźnie wymienione grupy wód spływu powierzchniowego jest kwasowość (ryc. 5B). Kwasowość ogólna w wodach stagnujących (od 1200 do 3050 mg/CaCO<sub>3</sub>) jest średnio 4-krotnie wyższa od kwasowości wód krótko retencjonowanych (109–890 mg/dm<sup>3</sup> CaCO<sub>3</sub>).

W wodach stagnujących jest średnio 2,6-krotnie więcej siarczanów (3500–5800 mg/dm<sup>3</sup> SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), 3,2-krotnie więcej chlorków (2300–5400 mg/dm<sup>3</sup> Cl<sup>-</sup>) i 2,7-krotnie więcej sodu (1500–3730 mg/dm<sup>3</sup> Na<sup>+</sup>) niż w wodach krótko retencjonowanych (ryc. 5C).

Z wyjątkiem ołowiu, którego stężenia zarówno w krótko retencjonowanych, jak i stagnujących wodach spływu powierzchniowego są zbliżone (tab. 3), stężenia pozostałych metali są wyraźnie większe w wodach stagnujących (ryc. 5D–G). Średnie współczynniki wzbogacenia wód stagnujących w metale wyliczone jako krotności ich stężeń w wodach krótko retencjonowanych wynoszą: glin – 4,9; mangan – 2,5; żelazo – 4,6; arsen – 6,8; chrom – 8,5; cynk – 2,2; kadm – 1,9; kobalt – 1,9; miedź – 4,2 i nikiel – 2,3.

## DYSKUSJA

Odpady górnicze składowane na hałdzie w Libiążu reprezentują utwory warstw libiąskich i łaziskich (westfalu C i D) krakowskiej serii piaskowcowej. Wyniki badań Góreckiego (1985) wskazują, że osady karbońskie tej serii zawierają od 1,5 do 2,0% siarki całkowitej i są wzbogacone

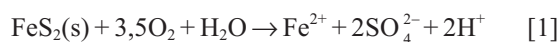


**Ryc. 5.** Porównanie parametrów fizykochemicznych wód krótko retencjonowanych i stagnujących pobranych w rowie opaskowym, w zakresie **A** – pH; **B** – kwasowości ogólnej; **C** – Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup>; **D** – Al, Fe<sub>całk.</sub>, Fe<sup>2+</sup>; **E** – Mn, Zn; **F** – Co, Cu, Ni; **G** – As  
**Fig. 5.** Comparison of physical and chemical parameters of short-term retention and stagnant runoff water collected in the drainage ditch, for the following parameters: **A** – pH; **B** – total acidity; **C** – Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup>; **D** – Al, Fe<sub>całk.</sub>, Fe<sup>2+</sup>; **E** – Mn, Zn; **F** – Co, Cu, Ni; **G** – As

w ten pierwiastek, w porównaniu z osadami karbonu produktywnego zalegającymi w środkowej i zachodniej części GZW (zawartości siarki całkowitej 0,5–1,5%). Ponadto, najwyższe zawartości siarki całkowitej są związane z łupkami ilastymi (Twardowska i in., 2004), które dominują w odpadach składowanych na hałdzie w Libiążu.

Wyniki badań odpadów górniczych pobranych z hałdy w Libiążu wskazują, że ich warstwa powierzchniowa zawierająca 2,14–4,22% siarki całkowitej (średnio 2,47%) jest wzbogacona w ten pierwiastek, w porównaniu z cytowanymi wartościami odniesienia. W odpadach górniczych składowanych na terenie GZW dominuje siarka w połączeniach nieorganicznych, w tym związana w piryście ( $\text{FeS}_2$ ) stanowi 85–95% siarki całkowitej (Szczepańska & Twardowska, 1999). Zatem na obecnym etapie badań można przyjąć hipotezę, że wysokie zawartości siarki w warstwie powierzchniowej odpadów są związane z obecnością piryty ( $\text{FeS}_2$ ). W wyniku procesów hipergenicznych (wymywanie i/lub wywiewanie lżejszych ziaren mineralnych; kwarc  $\sim 2,65 \text{ g/cm}^3$ , kaolinit  $\sim 2,6 \text{ g/cm}^3$ , skalenie  $\sim 2,65 \text{ g/cm}^3$ ), ziarna piryty jako minerału o względnie dużej gęstości właściwej (ok.  $5,0 \text{ g/cm}^3$ ) podlegają koncentracji w miejscu występowania. Relatywnie krótki czas połowicznego rozkładu piryty obecnego w odpadach pogórnich, szacowany na 150 do 260 dni (Twardowska i in., 2004), dodatkowo sprzyja możliwości negatywnego oddziaływania tych odpadów na środowisko.

W składzie mineralnym badanych odpadów zawartość dolomitu wynosi do 2%, przy bardzo nierównomiernym rozkładzie zawartości tej fazy mineralnej (tab. 1). Bardzo niska zawartość faz węglanowych w odpadach budujących powierzchnię warstwy składowiska ZG „Janina” lub ich całkowity brak wskazują, że odpady te mają bardzo ograniczoną zdolność neutralizacji jonów  $\text{H}^+$ , generowanych w reakcji rozkładu piryty w obecności tlenu atmosferycznego i wody, zgodnie z reakcją [1] (Lattermoser, 2010):



Przy założeniu reprezentatywności próbki wód deszczowych pobranej w rejonie hałdy ZG „Janina”, jej skład chemiczny pozwala zaliczyć ją do typu wodorowęglano-wapniowo-magnezowego ( $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ ). Woda ta charakteryzuje się odczynem lekko zasadowym (pH 7,5), wysokim stężeniem tlenu rozpuszczonego ( $13,0 \text{ mg/dm}^3$ ), niską przewodnością ( $32,0 \mu\text{S/cm}$ ) oraz małymi stężeniami składników rozpuszczonych. Kwasowość ogólna badanej wody deszczowej ( $55,0 \text{ mg/dm}^3 \text{ CaCO}_3$ ) przeważająca znacznie nad zasadowością ( $8,00 \text{ mg/dm}^3 \text{ CaCO}_3$ ) sprawia, że należy ją uznać za potencjalnie zakwaszającą (Watzlaf i in., 2004), pozbawioną właściwości buforujących kwaśne środowisko odpadów górniczych.

W czasie krótkotrwałego kontaktu wody opadowej z odpadami górniczymi warstwy przypowierzchniowej obwałowań składowiska ma miejsce pierwsza faza jej zakwaszenia oraz wzbogacenia w jony metali i jony siarczanowe. Procesem dominującym na tym etapie jest prawdopodobnie interakcja z kwaśnymi roztworami porowymi strefy przypowierzchniowej lub ługowanie siarczanowych faz mineralnych wykrystalizowanych na powierzchni odpadów (Bayless & Olyphant, 1993). W krótko retencyjnych wodach spływu powierzchniowego są obecne

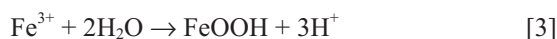
zarówno jony żelaza  $\text{Fe}^{2+}$  (reakcja [1]), jak i jony żelaza  $\text{Fe}^{3+}$ , co wskazuje, że już w wodach porowych warstwy przypowierzchniowej hałdy następuje proces utleniania żelaza  $\text{Fe}^{2+}$  do jonu  $\text{Fe}^{3+}$  w wyniku reakcji [2] (Watzlaf i in., 2004):



Na tym etapie przemian chemizmu wód spływu ich kwasowość ogólna oraz kwasowość mineralna, przyjmują wartości średnie  $509$  i  $195 \text{ mg/dm}^3 \text{ CaCO}_3$ .

Główny etap zakwaszania wód i koncentracji w nich składników rozpuszczonych zachodzi podczas długotrwałej stagnacji w rowie opaskowym. W wodach stagnujących prawdopodobnie zachodzi intensywny proces bakteryjnego utleniania żelaza  $\text{Fe}^{2+}$  do  $\text{Fe}^{3+}$ , przy udziale chemoautotroficznych, kwasolubnych mikroorganizmów, np. bakterii *Acidithiobacillus ferrooxidans* (Lattermoser, 2010). Przy niskiej wartości pH (2,0–3,0) proces ten jest głównym czynnikiem uwalniania jonów  $\text{Fe}^{3+}$  do wód stagnujących.

Wyniki modelowania przeprowadzonego dla wód stagnujących przy użyciu programu PHREEQC wskazują, że w czasie retencji wód w rowie opaskowym zachodzi główna faza zakwaszenia wód związana z hydrolizą jonów  $\text{Fe}^{3+}$  do goethytu ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), zgodnie z reakcją [3] (Watzlaf i in., 2004):



Przejawem wymienionych procesów jest niski odczyn wód stagnujących (średnia wartość pH = 2,4), współwystępowanie jonów żelaza  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ , pomarańczowe zabarwienie (ryc. 6) oraz wysoka kwasowość ogólna (średnio  $2030 \text{ mg/dm}^3 \text{ CaCO}_3$ ) i mineralna (średnio  $1040 \text{ mg/dm}^3 \text{ CaCO}_3$ ).

Spośród hydroksytlenkowych faz mineralnych, które potencjalnie mogłyby wytrącać się w stagnujących wodach spływu powierzchniowego, powodując ich dalsze zakwaszenie, wskaźnik nasycenia dla goethytu osiąga wartość wyraźnie przekraczającą 0 i wynoszącą 2,82 (tab. 4). Natomiast w procesie hydrolizy połączonej z uwolnieniem do wód stagnujących jonów  $\text{H}^+$  prawdopodobnie nie biorą



Ryc. 6. Stagnujące wody spływu powierzchniowego w rowie opaskowym. Fot. A. Bauerek

Fig. 6. Stagnant runoff waters in drainage ditch. Photo by A. Bauerek



**Tab. 4.** Wskaźniki nasycenia hydroksytlenków żelaza, glinu i manganu w stagnujących wodach spływu powierzchniowego  
**Table 4.** Saturation indexes with respect to iron, aluminum and manganese hydroxides in stagnant runoff waters

Faza mineralna <i>Mineral phase</i>	Wzór chemiczny <i>Chemical formula</i>	Wskaźnik nasycenia <i>Saturation index</i>
Goethyt <i>Goethite</i>	$\alpha\text{-FeO(OH)}$	2,82
Boehmit <i>Boehmite</i>	$\gamma\text{-AlO(OH)}$	-6,55
Diaspor <i>Diaspore</i>	$\sigma\text{-AlO(OH)}$	-4,76
Manganit <i>Manganite</i>	$\gamma\text{-MnO(OH)}$	-13,80

udziału jony  $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$ . Wskaźniki nasycenia faz takich jak boehmit, diaspor i manganit są znacznie mniejsze od 0 (tab. 4).

Pod względem stężeń jonów głównych i metali, kwaśne wody z Libiąża są podobne do odcieków z odpadów górniczych badanych przez Szczepańską-Plewę i in. (2010) ( $\text{Cl}^-$  11–823  $\text{mg/dm}^3$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$  1222–7212  $\text{mg/dm}^3$ ) oraz roztworów porowych w tych odpadach ( $\text{SO}_4^{2-}$  2208–5568  $\text{mg/dm}^3$ ;  $\text{Al}^{3+}$  do 6,2  $\text{mg/dm}^3$ ;  $\text{Cd}^{2+}$  do 0,065  $\text{mg/dm}^3$ ;  $\text{Co}^{2+}$  do 0,27  $\text{mg/dm}^3$ ;  $\text{Mn}^{2+}$  do 28,5  $\text{mg/dm}^3$ ;  $\text{Ni}^{2+}$  do 0,71  $\text{mg/dm}^3$ ;  $\text{Zn}^{2+}$  3,5  $\text{mg/dm}^3$ ). Ze względu na obecność jonów  $\text{HCO}_3^-$  agresywność odcieków badanych przez cytowanych autorów jest niższa w porównaniu z kwaśnymi wodami z Libiąża, które przy bardzo niskim pH i dużej kwasowości nie zawierają tego jonu. Należy również zwrócić uwagę, że agresywność wód z Libiąża powoduje uruchomienie znacznie większych stężeń glinu (4,8–260  $\text{mg/dm}^3$ ), kobaltu (0,13–0,81  $\text{mg/dm}^3$ ), niklu (0,26–2,1  $\text{mg/dm}^3$ ) i cynku (3,5–17,7  $\text{mg/dm}^3$ ). Badane wody spływu powierzchniowego są natomiast zubożone w mangan i kadm (tab. 3).

Pomimo odmiennych środowisk powstawania, skład chemiczny badanych wód spływu powierzchniowego wykazuje podobieństwo do kwaśnych wypływów w podziemnych wyrobiskach kopalń „Marcel” (pH 3,0–3,2;  $\text{SO}_4^{2-}$  do 8810  $\text{mg/dm}^3$  oraz  $\text{Fe}_{\text{całk.}}$  do 2230  $\text{mg/dm}^3$ ), „Moszczenica” (pH 3,2–4,5;  $\text{SO}_4^{2-}$  – 1480  $\text{mg/dm}^3$ ;  $\text{Fe}_{\text{całk.}}$  – 255  $\text{mg/dm}^3$ ;  $\text{Mn}$  – 5,6  $\text{mg/dm}^3$ ;  $\text{Zn}$  – 1,46  $\text{mg/dm}^3$ ;  $\text{Cr}$  – 0,3  $\text{mg/dm}^3$ ;  $\text{Cd}$  – 0,05  $\text{mg/dm}^3$ ;  $\text{Cu}$  – 0,5  $\text{mg/dm}^3$ ;  $\text{Ni}$  – 0,4  $\text{mg/dm}^3$  oraz  $\text{Pb}$  – 1,14  $\text{mg/dm}^3$ ) i „Jastrzębie” (pH 4,8;  $\text{SO}_4^{2-}$  1460  $\text{mg/dm}^3$ ,  $\text{Fe}_{\text{całk.}}$  206  $\text{mg/dm}^3$ ,  $\text{Mn}$  2,5  $\text{mg/dm}^3$ ) (Pluta, 2004). W wodach spływu powierzchniowego stagnujących przy hałdzie w Libiążu nie notowano tak wysokich stężeń siarczanów (maks. do 5800  $\text{mg/dm}^3$ ), żelaza (maks. do 400  $\text{mg/dm}^3$ ) i ołowiu (maks. do 0,084  $\text{mg/dm}^3$ ), natomiast stężenia pozostałych metali mogą być większe.

Wyniki badań kwaśnych wód z Libiąża są podobne do wyników badań kwaśnego drenażu z obszarów eksploatacji węgla kamiennego w amerykańskim stanie Indiana (Olyphant i in., 1991; Bayless & Olyphant, 1993) i Pensylwanii (Cravotta III & Brady, 2015) oraz z Zagłębia Northumberland w Wielkiej Brytanii (Younger, 1995).

Spośród wymienionych lokalizacji tylko badania Olyphanta i in. (1991) dotyczą właściwości fizykochemicznych wód spływu powierzchniowego *sensu stricto*. Wody spływające z hałd odpadów w Dugger (Indiana) charakteryzują się kwaśnym odczynem (pH 2,0–2,6), dużymi stężeniami żelaza (13–1970  $\text{mg/dm}^3$ ) i siarczanów (122–5970  $\text{mg/dm}^3$ ). Wnioski z cytowanych badań wskazują na negatywne

oddziaływanie zjawiska spływu powierzchniowego na jakość lokalnych cieków powierzchniowych. Badając odpady z górnictwa węgla, Bayless i Olyphant (1993) stwierdzili, że Al, Ca i Zn obecne w wodach spływowych pochodzą głównie z rozpuszczania minerałów siarczanowych występujących w asocjacji z copiapitem ( $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \times 20\text{H}_2\text{O}$ ). Z wyników badań prowadzonych w Libiążu wynika natomiast, że pochodzenie wymienionych metali ma związek z rozkładem minerałów ilastych, pozostających w kontakcie z agresywnymi wodami spływu powierzchniowego stagnującymi w rowie opaskowym.

## PODSUMOWANIE

Na hałdzie w Libiążu są deponowane karbońskie, łatwo wietrzejące odpady górnicze powstające w związku z eksploatacją węgla kamiennego z warstw łaziskich i libiąskich wschodniej części GZW. Wietrzenie pirytu obecnego w odpadach uruchamia szereg procesów geochemicznych prowadzących do zakwaszenia wód opadowych spływających po skarpach hałdy, które ulegają dalszym przemianom w czasie stagnacji w rowie opaskowym.

Agresywne wody spływu powierzchniowego pozostające przez długi czas w kontakcie z kolmatującymi row osadami ilastymi zawierającymi fazy mineralne z żelazem, glinem, wapniem, magnezem, potasem, oraz pierwiastki śladowe (As, Cr, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) związane z rozproszonymi minerałami siarczkowymi (Szczepańska & Twardowska, 1999) ługują te składniki, ulegając wzbogaceniu w jony metali i siarczany.

Kwaśne wody kopalniane, których występowanie stwierdzono w sąsiedztwie hałdy w Libiążu, jak dotychczas nie mają innego, znanego odpowiednika na terenie GZW. Wyniki badań wskazują, że wody te charakteryzują się wyraźnie niższymi wartościami pH, wynoszącymi średnio 2,9 dla wód krótko retencjonowanych i 2,4 dla wód stagnujących, w porównaniu z wodami ze znanych z literatury miejsc występowania kwaśnego drenażu na obszarze GZW.

Wyniki badań prowadzonych w Libiążu wskazują, że odpady górnicze poddane działaniu czynników atmosferycznych mogą być potencjalnym źródłem chlorków, siarczanów i metali uwalnianych do środowiska w kwaśnych wodach spływu powierzchniowego. Pomimo lokalnych różnic w zawartości faz węglanowych, reaktywności pirytu, podatności na wietrzenie i kompakcję pomiędzy odpadami górniczymi powstającymi w poszczególnych rejonach GZW, prawdopodobnym jest, że procesy opisane w Libiążu mogą zachodzić również w otoczeniu innych hałd, lecz nie zostały dotychczas rozpoznane.

Kwaśne wody spływu powierzchniowego są trudnym obiektem badań. Ze względu na epizodyczny charakter spływów powierzchniowych, jednym z warunków umożliwiających pobieranie reprezentatywnych próbek wód AMD jest obecność zbiorników (rowów, osadników), gdzie wody te mogą być przechwytywane, lub budowa poligonów doświadczalnych (Olyphant i in., 1991; Bauerek & Łączny, 2010; Bauerek i in., 2013). Brak takiej infrastruktury w otoczeniu hałd odpadów górniczych utrudnia szczegółowe rozpoznanie chemizmu kwaśnych wód, które jest potrzebne na etapie doboru właściwej metody ich neutralizacji.



Autorzy pragną podziękować Tauron Wydobycie S.A. za umożliwienie przeprowadzenia badań i obserwacji w otoczeniu hałdy. Dziękują również anonimowemu Recenzentowi za cenne uwagi i sugestie, które poprawiły jakość artykułu. Badania chemizmu kwaśnych wód opublikowane w niniejszej pracy były współfinansowane z działalności statutowej GIG (nr zadania 11311096-333).

## LITERAURA

- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION 1998 – Acidity (2310) Titration method, 20<sup>th</sup> ed. [W:] Clesceri L.S., Greenberg A.E. & Eaton A.D. (red.), Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, Washington DC: 2.24–2.26.
- BAGIŃSKA B. & MACIOSZCZYK A. 1986 – Graficzne metody odwzorowania i klasyfikacji chemizmu wód podziemnych na podstawie trójkątów Fereta i układów trójkątno-rombowych. *Prz. Geol.*, 34 (11): 655–660.
- BAUEREK A., BEBEK M., SRACEK O. & SMIEJA-KRÓL B. 2013 – Chemical composition of surface runoff from flotation wastes of Zn-Pb ore formation of the Mississippi Valley-type, Olkusz, Southern Poland. *J. Geochem. Exp.*, 132: 54–62.
- BAUEREK A. & ŁĄCZNY M. J. 2010 – Zanieczyszczenie wód spływu powierzchniowego ze skarpy osadnika odpadów poflotacyjnych rud Zn-Pb typu doliny Mississippi w Bolesławiu k. Olkusza. *Prz. Geol.*, 58 (1): 54–59.
- BAYLESS E.R. & OLYPHANT G.A. 1993 – Acid-generating salts and their relationship to the chemistry of groundwater and storm runoff at an abandoned mine site in southwestern Indiana U.S.A. *J. Contaminant Hydrol.*, 12: 313–328.
- CRAVOTTA III C.A. 1994 – Secondary iron-sulfate minerals as source of sulfate and acidity: Geochemical evolution of acidic ground water at a reclaimed surface coal mine in Pennsylvania. [W:] Alpers C. N. & Blowes D.W. (red.), Environmental geochemistry and sulfide oxidation. Washington, Am. Chem. Soc.: 345–364.
- CRAVOTTA III C.A. & BRADY K.B.C. 2015 – Priority pollutants and associated constituents in untreated and treated discharges from coal mining or processing facilities in Pennsylvania, USA. *Appl. Geochem.*, 62: 108–130.
- EPA U.S. 1994 – Technical Document. Acid Mine Drainage Prediction. U.S. Environmental Protection Agency.
- GABZDYŁ W. & GOROL M. 2008 – Geologia i bogactwa mineralne Górnego Śląska i obszarów przyległych. Gliwice.
- GÓRECKI J. 1985 – Siarka w polskich złożach węgla kamiennego. *Gosp. Surow. Miner.*, 1 (1): 111–131.
- GŁÓWNY Urząd Statystyczny 2015 – Ochrona środowiska. Warszawa.
- JEZIEŃSKI P. 2002 – Chemizm wód podziemnych i ich dynamika na obszarze Rudaw Janowickich (Sudety). Praca doktorska. ING UWroc.
- JEZIEŃSKI P., SZYŃKIEWICZ A. & JĘDRYSEK M.O. 2006 – Natural and anthropogenic origin sulphate in an mountainous groundwater system: S and O isotope evidences. *Water, Air Soil Poll.*, 173 (1–4): 81–101.
- JĘDRCZAK A. 1997 – Zbiorniki acidotroficzne. [W:] Greinert H., Pojezierze antropogeniczne w dorzeczu Nysy Łużyckiej. *Zesz. Nauk. Politechniki Zielonogórskiej*, 114 (6): 49–79.
- LATTERMOSER B.G. 2010 – Mine Wastes. Characterization, treatment and environmental impacts. Berlin, Springer-Verlag.
- LUTYŃSKA S. & LABUS L. 2015 – Identification of processes controlling chemical composition of pit lakes waters located in the eastern part of Muskau Arch (Polish-German borderland). *Arch. Environ. Prot.*, 41 (3): 60–69.
- MIGASZEWSKI Z.M., GAŁUSZKA A., PASŁAWSKI P. & STARNAWSKA E. 2007 – An Influence of Pyrite Oxidation on Generation of Unique Acidic Pit Water: A Case Study, Podwiśniówka Quarry, Holy Cross Mountains (South-Central Poland). *Pol. J. Environ. Stud.*, 16 (3): 407–421.
- MOLENDĄ T. 2011 – Naturalne i antropogeniczne uwarunkowania zmian właściwości fizyczno-chemicznych wód w pogórnich środowiskach akwaticznych. Na przykładzie regionu górnośląskiego i obszarów ościennych. Katowice, Uniwersytet Śląski. Wyd. GNOME.
- MOLENDĄ T. 2014 – Physical-Chemical Properties of Coal Mine Waters of Old Adits and Spring Waters. *Pol. J. Environ. Stud.*, 23 (2): 393–399.
- OLYPHANT G.A., BAYLESS E.R. & HARPER D. 1991 – Seasonal and weather-related controls on solute concentrations and acid drainage from a pyritic coal-refuse deposit in southwestern Indiana U.S.A. *J. Contaminant Hydrol.*, 7: 219–236.
- PARKHURST D.L. & APPELO C.A.J. 1999 – Guide to PHREEQC (version 2)-A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, Water-Resources Investigations Report 99–4259, US Geol. Surv.
- PLUTA I. 2004 – Kwaśne wody w kopalniach południowo-zachodniego obszaru Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. *Prz. Gór.*, 2: 20–23.
- PLUTA I. 2009 – Powstawanie i neutralizacja kwaśnych wód w kopalni Niwka-Modrzejów na Górnym Śląsku. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 436: 361–366.
- SKOCZYŃSKA-GAJDA S. & LABUS L. 2011 – Zagadnienie drenażu kwaśnych wód na terenach po eksploatacji węgla brunatnego – Łuk Mużakowa. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 445: 643–650.
- SZCZEPAŃSKA-PLEWA J., STEFANIAK S. & TWARDOWSKA I. 2010 – Coal mining waste management and its impact on the groundwater chemical status exemplified in the Upper Silesia Coal Basin (Poland). *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 441: 157–166.
- SZCZEPAŃSKA J. & TWARDOWSKA I. 1999 – Distribution and environmental impact of coal-mining wastes in Upper Silesia, Poland. *Environ. Geol.*, 38 (3): 249–258.
- TWARDOWSKA I., ALLEN H.E., KETTRUP A.F. & LACY J.L. 2004 – Solid Waste: Assessment, Monitoring and Remediation, Elsevier.
- WATZLAF G., SCHROEDER K., KLEINMANN R., KAIRIES C. & NAIRN R. 2004. The Passive Treatment of Coal Mine Drainage. Washington DC., U.S. Department of Energy.
- YOUNGER P.L. 1995 – Hydrogeochemistry of minewaters flowing from abandoned coal workings in County Durham. *J. Engin. Geol. Hydrogeol.*, 28: 101–113.
- ŻERO E. 1956 – Szczegółowa Mapa Geologiczna Polski w skali 1 : 50 000. Arkusz Chrzanów (971). Warszawa, Państw. Inst. Geol.

Praca wpłynęła do redakcji 25.05.2016 r.  
Akceptowano do druku 4.10.2016 r.