

WPŁYW ANTROPOPRESJI NA CHEMIZM WÓD POZIOMU PLEJSTOCENSKIEGO W REJONIE KOPALNI PIASKU MACZKI-BÓR W ŚWIELE BADAŃ MODELOWYCH

INFLUENCE OF ANTHROPOPRESSURE ON CHEMICAL COMPOSITION OF GROUNDWATER IN THE PLEISTOCENE AQUIFER IN THE AREA OF MACZKI-BÓR OPEN SAND PIT – GEOCHEMICAL MODELLING RESEARCH

JOLANTA KAŻMIERCZAK¹, SABINA JAKÓBCZYK¹, ANDRZEJ KOWALCZYK¹

Abstrakt. W artykule przedstawiono czasową i przestrzenną zmienność składu chemicznego wód plejstocenijskiego poziomu wodonośnego, wykształconego w skałach krzemionkowych dolnego odcinka doliny kopalnej Białej Przemszy (Sosnowiec, południowa Polska). Określono również czynniki oraz procesy wpływające na formowanie się składu chemicznego wód podziemnych. Zebrane dane pochodzą z archiwalnych analiz fizykochemicznych wód podziemnych dla wielolecia 1994–2008, przeprowadzanych w ramach monitoringu wód podziemnych w rejonie kopalni piasku Maczki-Bór i składowiska odpadów komunalnych w Sosnowcu, oraz z wyników badań terenowych i laboratoryjnych przeprowadzonych w kwietniu 2009 r. Wody rozpatrywanego poziomu plejstocenijskiego należą wg klasyfikacji Szczukariewa-Prikońskiego do typów: Cl–Na, HCO₃–SO₄–Ca–Mg, Cl–SO₄–Ca–Na–Mg, Cl–SO₄–HCO₃–Na–Mg–Ca oraz charakteryzują się podwyższonymi stężeniami żelaza, manganu i cynku. Stężenia poszczególnych składników w latach 90. ulegały głównie podwyższeniu, a obecnie wykazują tendencję spadkową. Główną przyczyną zróżnicowania hydrogeochemicznego wód podziemnych są czynniki antropogeniczne (długoletnie obniżanie zwierciadła wody na skutek drenażu górniczego, obecność ognisk zanieczyszczeń takich jak składowiska odpadów pogórnich i komunalnych). Zwiększenie miąższości strefy aeracji przyczyniło się do intensyfikacji procesów utleniania. Jednym z najważniejszych procesów geochemicznych wpływających na skład chemiczny wód rozpatrywanego środowiska jest utlenianie siarczków żelaza do siarczanów, co skutkuje dozowaniem do wód podziemnych sporych ilości jonów SO₄²⁻ i Fe²⁺. Modelowanie procesów hydrogeochemicznych wykonano za pomocą programu PHREEQC.

Słowa kluczowe: piaszczysty poziom wodonośny, skład chemiczny wód podziemnych, czynniki antropogeniczne, drenaż górniczy.

Abstract. The paper presents time and spatial evolution of groundwater chemistry in the Pleistocene sandy aquifer situated in the lower section of the Biała Przemsza buried valley (Sosnowiec, south Poland). Factors and processes controlling chemical composition of groundwater were also identified. Gathered data come from archival hydrogeochemical analyses carried out in the period of 1994–2008 within the framework of the groundwater monitoring in the area of Maczki-Bór open sand pit and the landfill in Sosnowiec as well as from fieldwork and laboratory research carried out in April 2009. Water of considered Pleistocene aquifer belongs according to Szczukariew-Prikoński classification to the Cl–Na, HCO₃–SO₄–Ca–Mg, Cl–SO₄–Ca–Na–Mg, Cl–SO₄–HCO₃–Na–Mg–Ca types and is characterized by increased concentrations of ions such as iron, manganese and zinc. Concentrations of individual components in 90's were mainly increasing and nowadays show the decreasing tendency. Composition of groundwater is strongly linked to anthropogenic factors (longlasting lowering of the groundwater table connected with the mining drainage, pollution sources such as landfills of post-mining and communal wastes). Increased thickness of the unsaturated zone contributed to the intensification of the oxidation processes. One of the most important geochemical processes influencing the groundwater chemistry is oxidation of iron sulfides to sulphates, what results in releasing of large amounts of SO₄²⁻ and Fe²⁺ into groundwater. The numerical simulations of the hydrogeochemical processes were performed by using PHREEQC codes.

Key words: sandy aquifer, chemical composition of groundwater, anthropogenic factors, mining drainage.

WSTĘP

W pracy dokonano identyfikacji czynników oraz procesów kształtujących skład chemiczny wód plejstocenijskiego poziomu wodonośnego, wykształconego w piaszczystych

utworach kopalnej doliny Białej Przemszy (północno-wschodnie obrzeżenie Górnośląskiego Zagłębia Węglowego). Prześledzenie czasowych i przestrzennych zmian chemizmu wód

¹ Uniwersytet Śląski, Wydział Nauk o Ziemi, ul. Będzińska 60, 41-200 Sosnowiec

podziemnych w latach 1994–2009 umożliwiła sieć monitoringu złożona z 10 piezometrów należących do kopalni piasku Maczki-Bór, 2 studni obserwacyjnych kopalni Jan-Kanty, 1 studni należącej do Rejonowego Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji w Sosnowcu oraz 9 piezometrów tworzących sieć monitoringu składowiska odpadów komunalnych w Sosnowcu. W pracy omówiono wyniki analiz

fizykochemicznych wód z lat 1994–2008 oraz z kwietnia 2009 r. Rezultaty modelowania hydrogeochemicznego przedstawiono dla pięciu wybranych punktów pozostających pod wpływem różnych ognisk zanieczyszczeń i charakteryzujących się wyraźnymi różnicami w składzie chemicznym wód podziemnych: Pz 2, Pz 5, Pz 11, P II oraz H 1.

CHARAKTERYSTYKA OBSZARU BADAŃ

Kopalnia piasku Maczki-Bór, podzielona na dwa pola eksploatacyjne: Bór-Zachód oraz Bór-Wschód, znajduje się w południowo-wschodniej części Sosnowca (fig. 1). Południową oraz północno-zachodnią granicę obszaru górniczego kopalni stanowią rzeki Biała Przemśka i Bobrek (Górnik, Duda, 1994) o wyregulowanych i uszczelnionych korytach. W obrębie pola Bór-Wschód równoległe do eksploatacji piasku prowadzona jest rekultywacja polegająca na wypełnianiu

odkrytki odpadami pogórnictwa i z elektrowni do rzędnej terenu 240 m. Po zakończeniu tego etapu pole Bór-Wschód zostanie przekształcone w zbiornik retencyjno-rekreacyjny (Kropka, 2006; Rubin i in., 2006).

W obrębie pola Bór-Zachód zakończono eksploatację piasku i przeprowadzono w ciągu ostatnich 30 lat prace rekultywacyjne polegające na wypełnieniu wyrobiska odpadami pochodzącymi z górnictwa i przeróbki węgla kamienne-

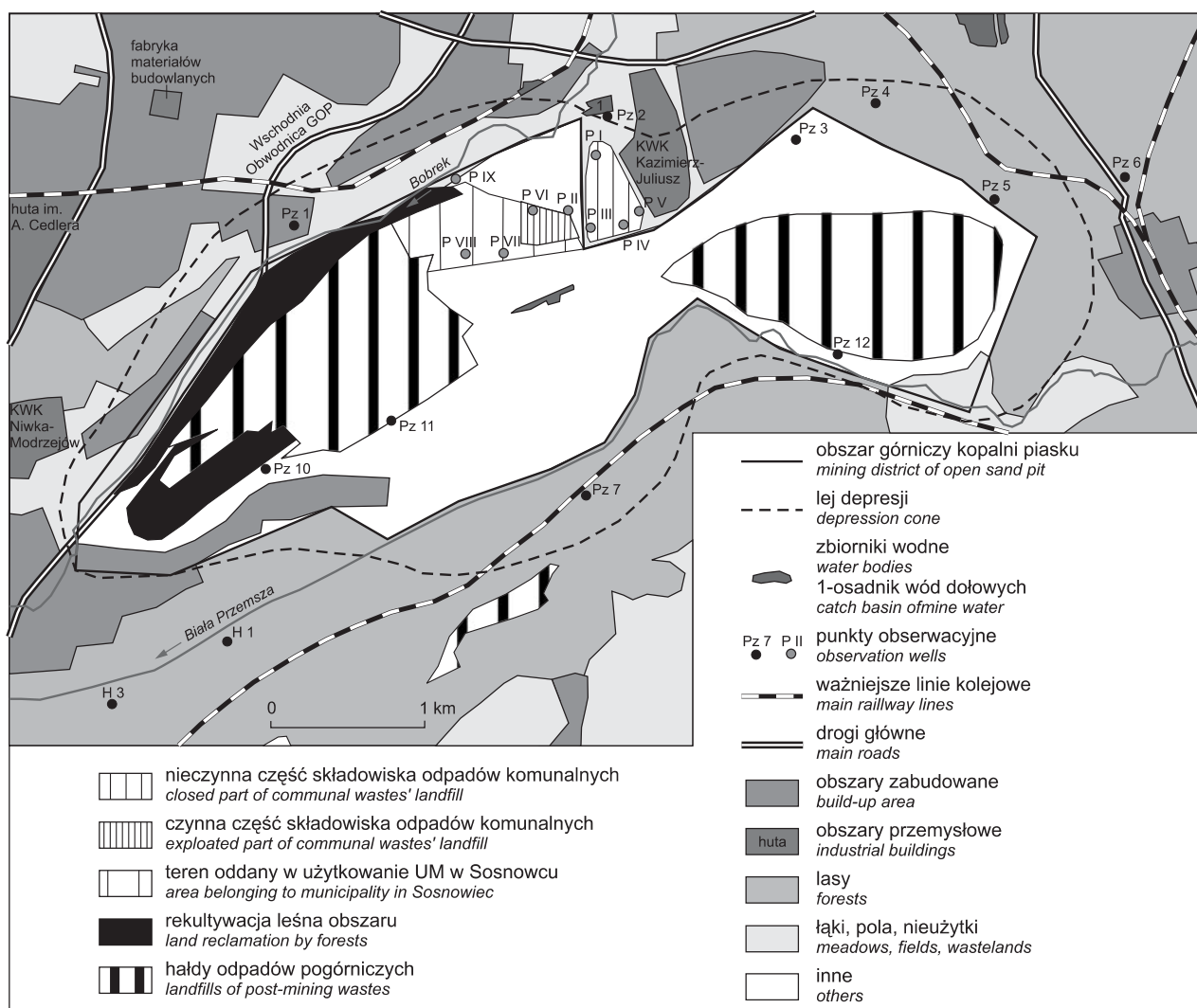


Fig. 1. Mapa zagospodarowania terenu w rejonie kopalni piasku Maczki-Bór

The map of the land development in the area of Maczki-Bór open sand pit

go w kopalniach Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (Rubin i in., 2006). W północnej części pola Bór-Zachód znajduje się również składowisko odpadów komunalnych.

Potencjalne ogniska zanieczyszczeń wód podziemnych w rozpatrywanym rejonie stanowią ponadto osiedla nieska-

nalizowane, główne drogi i linie kolejowe, lokalne składowiska skał płonnych i osadniki wód dołowych z okolicznych kopalń węgla kamiennego: Kazimierz-Juliusz, Niwka-Modrzejów, Porąbka-Klimontów i Jan-Kanty oraz składowiska odpadów z galwanizerni i hut.

BUDOWA GEOLOGICZNA I WARUNKI HYDROGEOLOGICZNE

Na omawianym obszarze wyróżnić można trzy piętra wodonośne: czwartorzędu, triasu i karbonu (Górnik, Duda, 1994; Kropka, 2006). Piętro wodonośne czwartorzędu, o maksymalnej miąższości 38 m, związane jest z drobno-, średnio- i gruboziarnistymi piaskami i żwirami plejstocenu, tworzącymi kopalną dolinę Białej Przemszy. Osady plejstocenu składają się z kwarcu (72%), skaleni potasowych (4%), muskowitu (3,4%), kaolinitu (3%), oliwinów (2,5%), plagioklazów (1,6%), amfiboli (1,6%), piroksenów (1,1%) oraz innych minerałów występujących w ilości mniejszej niż 1%, takich jak: chalcedon, biotyt, limonit, hematyt, kalcyt, dolomit, rutil, dysten, granat (Górnik, Duda, 1994). W obrębie piętra wodonośnego czwartorzędu wyróżnia się zazwyczaj jeden poziom wodonośny (fig. 2) o zwierciadle swobodnym, występującym na głębokości od 3 do 12 m. Lokalnie, w miej-

scach występowania przewarstwień utworów nieprzepuszczalnych (iłów, mułków, glin), piętro czwartorzędu dzieli się na dwa lub trzy poziomy wodonośne o zwierciadle napiętym, pozostające w więzi hydraulicznej.

W latach 90. w bilansie wodnym rozpatrywanego rejonu brano pod uwagę drenaż i infiltrację w dolinach rzek: Białej Przemszy, Bobrka i Koziego Brodu. Obecnie główne źródło zasilania piętra czwartorzędowego stanowią opady, a podstawę drenażu – system odwadniania kopalni piasku Maczki-Bór. Odwadnianie kopalni doprowadziło do obniżenia zwierciadła wód podziemnych o około 24 m względem pierwotnego położenia. Wokół rzepia położonego na rzędnej 222,0 m powstał lej depresji o powierzchni około 12 km² oraz maksymalnym promieniu wynoszącym około 3 km. W piaszczystych osadach plejstocenu, po wschodniej stronie odkrywyki

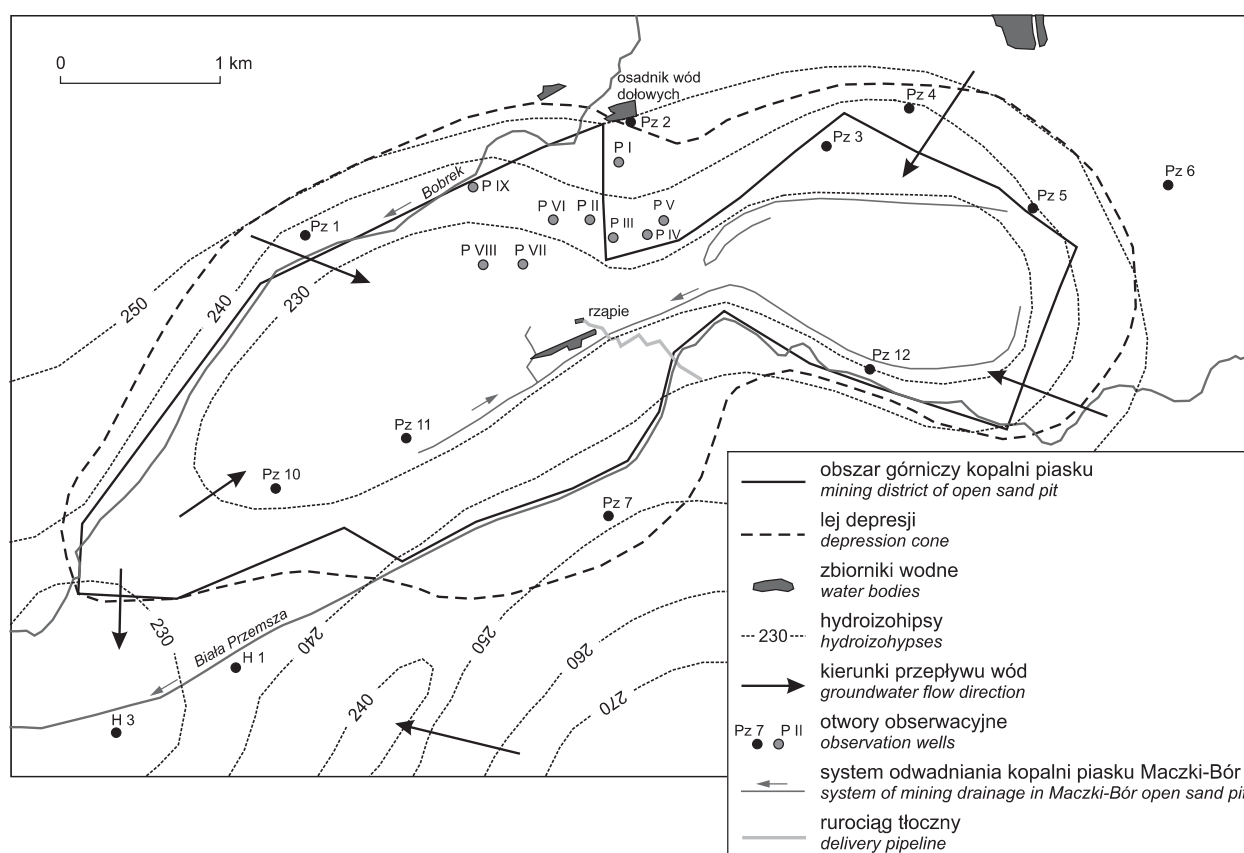


Fig. 2. Mapa hydrogeologiczna poziomu wodonośnego plejstocenu w rejonie kopalni piasku Maczki-Bór

Hydrogeological map of the Pleistocene aquifer in the area of Maczki-Bór open sand pit

Maczki-Bór, wydzielono Główny Zbiornik Wód Podziemnych (GZWP) nr 453 – Biskupi Bór, w którym przepływ wód następuje w kierunku wyrobisk kopalni piasku Szczakowa.

Czwartorzędowe piętro wodonośne podścielone jest osadami karbonu górnego, reprezentowanymi przez słabo przepuszczalne mułowce i iłowce z pokładami węgla (seria mułowcowa) oraz piaskowce i zlepieńce z pokładami węgla (górnosłaska seria piaskowcowa). W południowo-wschodniej części obszaru badań w podłożu utworów czwartorzędowych występują osady triasu niecki długoszyńskiej (piaski i ily pstrego piaskowca, margle retu oraz skały węglanowe

wapienia muszlowego) o miąższości od 0 do około 180 m (Rubin i in., 2006). Utwory triasu w rozpatrywanym rejonie tworzą skrajnie północną część GZWP nr 452 – Chrzanów. Związek hydrauliczny poziomu wodonośnego plejstocenu z występującymi poniżej piętrami triasu i karbonu nie jest dokładnie rozpoznany. Na podstawie budowy geologicznej oraz kształtowania się warunków hydrodynamicznych obszaru można przypuszczać, że jest on lokalnie możliwy, ale nie ma istotnego wpływu na kształtowanie się warunków hydrogeologicznych w poziomie plejstocenu na omawianym obszarze.

METODYKA BADAŃ

Pierwszy etap pracy stanowiła analiza danych archiwalnych pochodzących z sieci monitoringu chemizmu wód podziemnych w rejonie kopalni piasku Maczki-Bór oraz składowiska odpadów komunalnych w Sosnowcu. Poszczególne analizy wykonywane były przez sześć różnych laboratoriów na przestrzeni 15 lat. Metodyka badań terenowych i analitycznych ulegała zmianom w tym okresie i była podporządkowana obowiązującym w danej chwili normom. W celu uzyskania porównywalnych danych odrzucono wyniki dla prób niesączonych oraz analizy charakteryzujące się błędem wyliczonym przez program PHREEQC większym niż 15%. Na podstawie uzyskanych danych, wiedzy na temat zagospodarowania terenu oraz informacji dotyczących stanu technicznego poszczególnych punktów sieci monitoringu wyznaczono punkty opróbowania (7 piezometrów). Poboru prób wód podziemnych dokonano zgodnie z obowiązującymi normami w kwietniu 2009 r. Podczas badań terenowych oznaczono właściwości fizykochemiczne wód oraz pomierzono głąbo-

kości występowania zwierciadła wody. Analizy chemiczne wykonano w Laboratorium Analiz Wody Wydziału Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego. Następnie przy użyciu programu PHREEQC ver. 2.13.06 (Parkhurst, Appelo, 1999) przeprowadzono obliczenia rozkładu specjacji i indeksów nasycenia roztworu względem faz mineralnych i gazowych. Ponieważ dostępne dane archiwalne nie zawierały pomierzonych wartości Eh oraz stężeń jonów umożliwiających obliczenie warunków redox, indeksy nasycenia oraz rozkłady specjacji dla Mn^{4+} i Fe^{3+} analizowano wyłącznie na podstawie danych uzyskanych podczas badań w kwietniu 2009 r. Natomiast wartości indeksów nasycenia i rozkładów specjacji dla Mn^{2+} i Fe^{2+} nie wykazywały istotnych zmian podczas przyjmowania dla tej samej analizy różnych wartości Eh (od -150 do 200 mV), w związku z czym w przypadku tych jonów interpretacji dokonano posługując się całym zbiorem danych.

WYNIKI BADAŃ

SKŁAD CHEMICZNY WÓD PODZIEMNYCH

Wody podziemne związane z czwartorzędowym piętrzem wodonośnym rejonu kopalni piasku Maczki-Bór to wody

słodkie oraz nisko- i średniozmineralizowane (fig. 3). Spośród wybranych punktów najniższą mineralizacją charakteryzują się wody ze studni H 1 (133,4–860,5 mg/l) oraz z piezometru Pz 5 (253,2–2627,4 mg/l), a najwyższą wody z piezometrów:

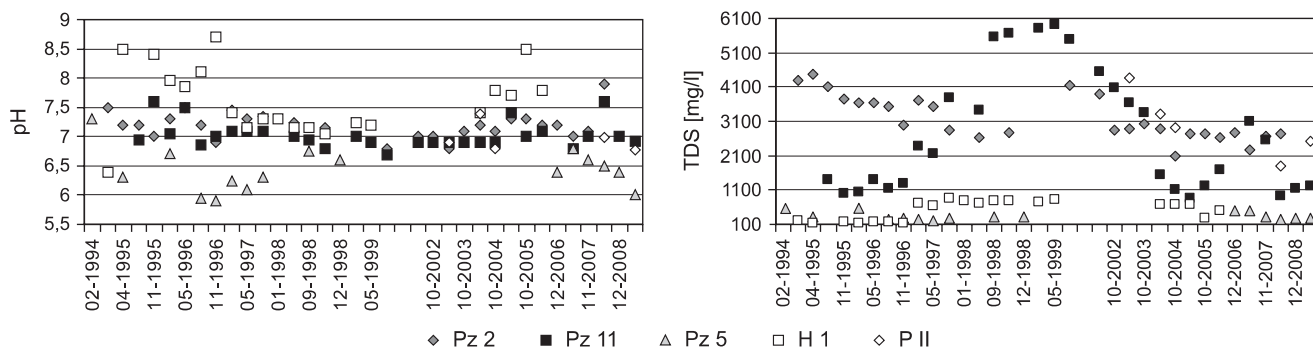


Fig. 3. Zmiany pH i suchej pozostałości w wodach poziomu plejstocenu z wybranych otworów obserwacyjnych

Changes of pH values and total dissolved substances in Pleistocene aquifer from selected observation wells

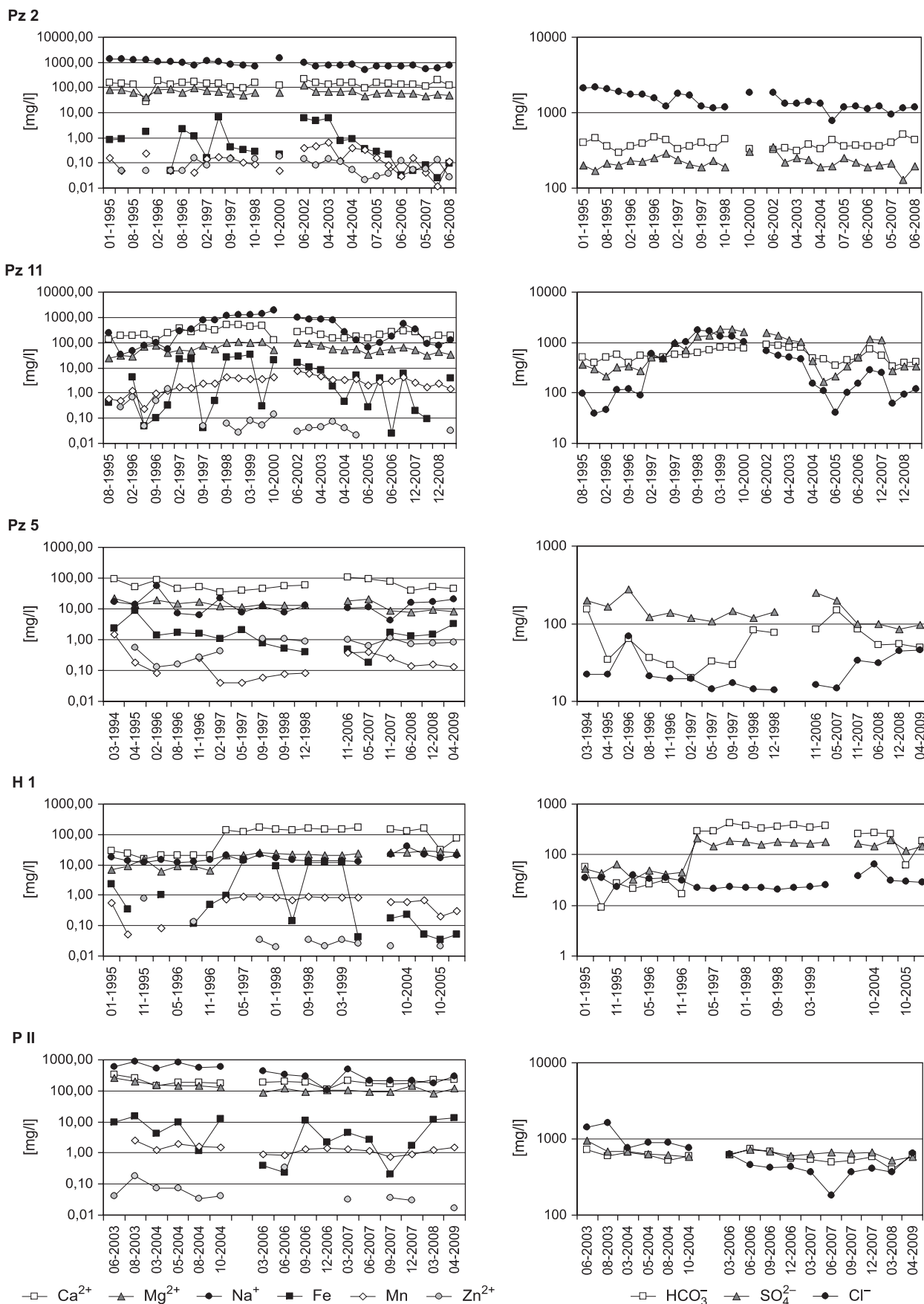


Fig. 4. Zmiany w czasie stężeń głównych jonów i wybranych mikroskładników w wodach z wybranych otworów obserwacyjnych
 Changes of major ions and microcomponents in groundwater from selected observation wells

Pz 2 (1246,5–4456,1 mg/l), Pz 11 (861,0–5925,2 mg/l) oraz P II (1816,6–4450,6 mg/l).

Dominuje obojętny i słabo zasadowy odczyn wód, a wartości pH wynoszą od 5,9 do 8,7. Stężenia głównych kationów w wodach wybranych punktów obserwacyjnych (fig. 4) na przestrzeni 15 lat mieszczą się w następujących przedziałach: Ca^{2+} 14,0–519,0 mg/l, Mg^{2+} 6,1–267,0 mg/l, Na^+ 4,4–1846,0 mg/l, K^+ 2,0–56,5 mg/l, HCO_3^- 9,0–890,6 mg/l, SO_4^{2-} 32,4–1850,0 mg/l oraz Cl^- 14,2–2198,0 mg/l. Wysokie wartości stężeń obserwuje się również w przypadku jonów: NO_3^- do 60,0 mg/l, NH_4^+ do 0,39 mg/l, Fe og. do 33,6 mg/l, Mn og. do 7,3 mg/l oraz Zn^{2+} do 0,8 mg/l. Wody podziemne w rozpatrywanych punktach należą według klasyfikacji Szczukariewa-Prikłońskiego przeważnie do typów: Cl–Na (Pz 2), HCO_3^- – SO_4^{2-} –Ca–Mg (Pz 11, H 1), SO_4^{2-} – HCO_3^- –Ca–Mg (Pz 5), Cl– SO_4^{2-} –Na–Ca (Pz 11), SO_4^{2-} –Cl–Na–Ca (Pz 5), SO_4^{2-} – HCO_3^- –Cl–Na–Ca (Pz 11), Cl– SO_4^{2-} –Ca–Na–Mg (H 1), Cl– SO_4^{2-} – HCO_3^- –Na–Mg–Ca (P II).

W wodach z piezometru Pz 2 obserwuje się stały spadek stężenia jonów Cl^- i Na^+ . Do 2002 r. następował wzrost zawartości jonów SO_4^{2-} , Mn ogólnego i Zn^{2+} . Obecnie stężenia SO_4^{2-} , Fe ogólnego, Mn ogólnego i Zn^{2+} wykazują wyraźną tendencję spadkową. Wody podziemne z piezometru Pz 11 charakteryzo-

wały się początkowo wyraźnym wzrostem stężeń Cl^- , SO_4^{2-} , Mn ogólnego, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} . Następnie, z wyjątkiem przełomu lat 2006/2007, obserwowano spadek zawartości tych jonów. Najbardziej stabilnym składem chemicznym charakteryzuje się woda z piezometru Pz 5. Zauważalny jest jedynie niewielki wzrost zawartości jonów SO_4^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} i Mn ogólnego. Zmianom tym towarzyszy wzrost wartości pH. Skład chemiczny wód w studni H 1 utrzymuje się na stałym poziomie, przy czym na początku 1997 r. nastąpił znaczny wzrost stężeń SO_4^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} oraz spadek pH. Podwyższone zawartości powyższych jonów utrzymują się do dziś. W piezometrze P II trendy czasowe zaznaczają się głównie w postaci spadku stężeń Na^+ i Cl^- .

BADANIA MODELOWE

Uzyskane wyniki modelowania pozwoliły na określenie zróżnicowania stopnia nasycenia wód podziemnych względem około 35 faz mineralnych i gazowych. Szczegółową analizę przeprowadzono dla wartości indeksów nasycenia oscylujących wokół przedziału równowagi lub wykazujących wyraźne trendy czasowe (fig. 5). Badane wody wykazują

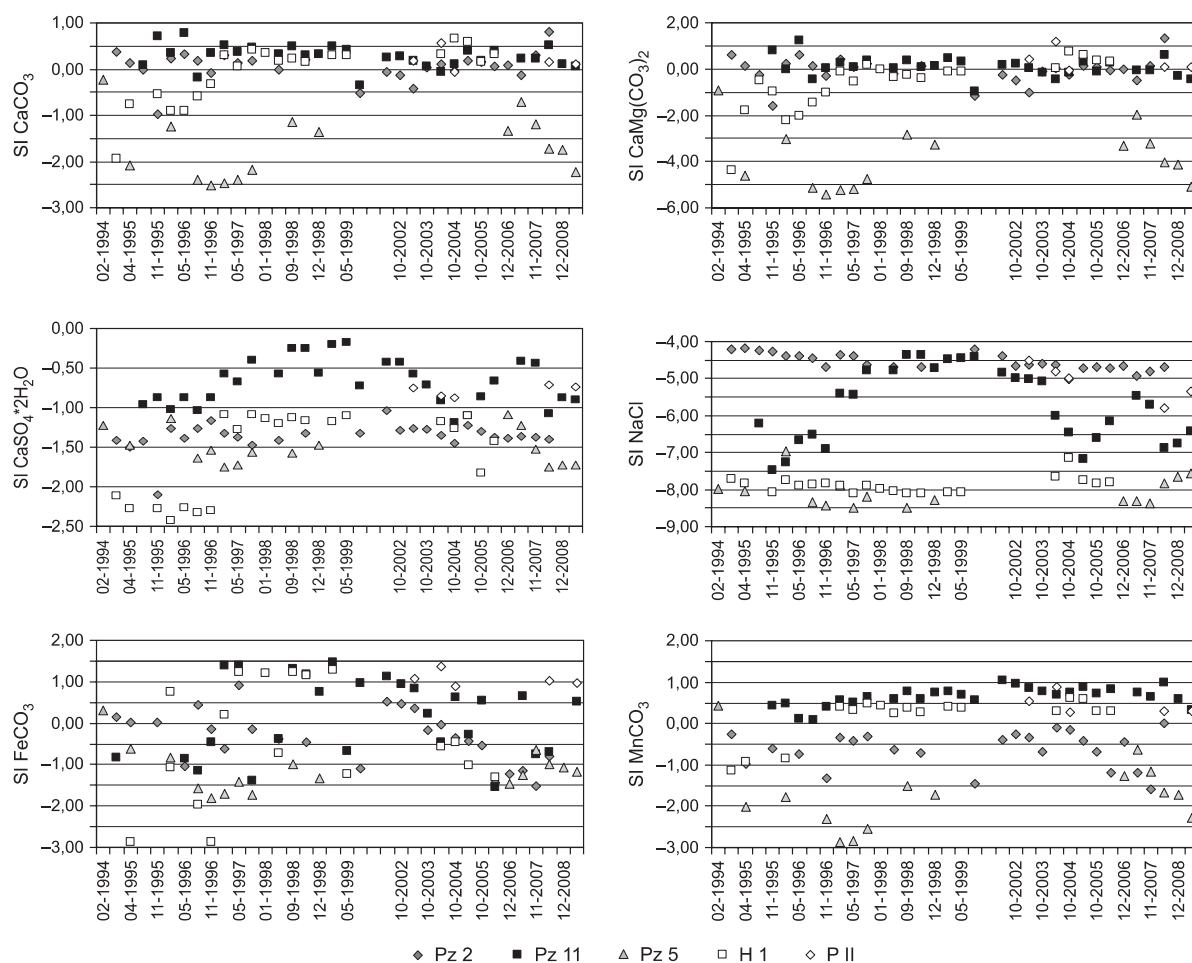


Fig. 5. Indeksy nasycenia wód podziemnych względem kalcytu, dolomitu, gipsu, halitu, rodochrozytu i syderytu
Saturation conditions in groundwater with respect to calcite, dolomite, gypsum, halite, rodochrozyte and siderite

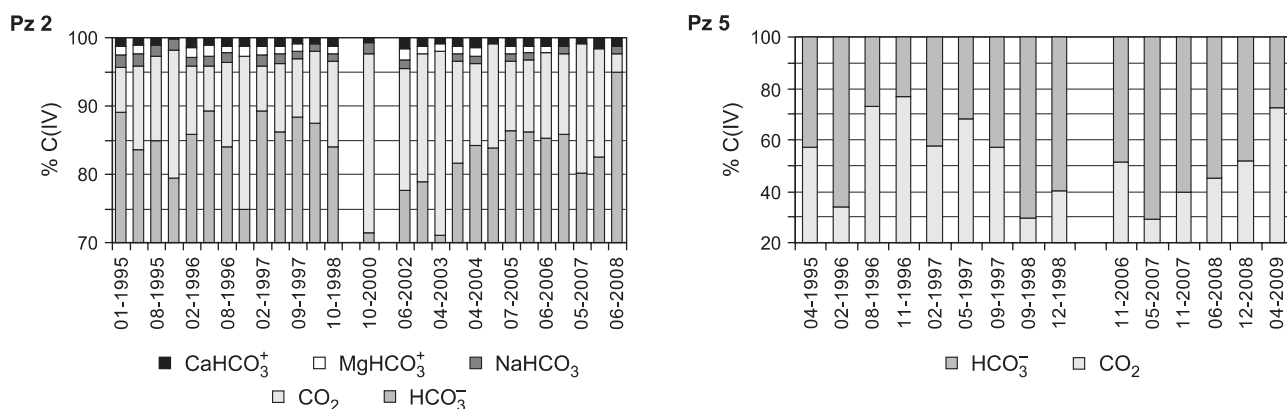


Fig. 6. Rozkład specjacji węgla C(IV) w wodach z piezometrów Pz 2 i Pz 5

Distribution of C(IV) species in groundwater from Pz 2 and Pz 5

niedosycenie względem większości faz mineralnych i gazowych (w tym CO_2), z wyjątkiem hematytu – Fe_2O_3 i goethytu – FeOOH . Wokół przedziału równowagi oscylują wartości indeksów nasycenia badanych wód względem kalcytu – CaCO_3 , dolomitu – $\text{CaMg}(\text{CaCO}_3)_2$, syderytu – FeCO_3 i rodochrytu – MnCO_3 (Pz 2, Pz 11, H 1, P II). Wyjątek stanowi Pz 5, w którym wody podziemne są niedosyczone względem powyższych minerałów. Wyraźne trendy czasowe w rozkładzie indeksów nasycenia obserwuje się w wodach z otworów: Pz 2 (spadek SI względem halitu – NaCl oraz tlenków, wodorotlenków i węglanów żelaza), Pz 11 (wzrost, a następnie spadek SI względem halitu – NaCl , gipsu – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i anhydrytu – CaSO_4) i H 1 (wzrost SI względem gipsu – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, anhydrytu – CaSO_4 , kalcytu – CaCO_3 i dolomitu – $\text{CaMg}(\text{CaCO}_3)_2$).

Otrzymane w wyniku modelowania rozkłady specjacji wykazują zróżnicowanie czasowe i przestrzenne. Najwyraźniej zarysowują się zmiany form występowania węgla (IV), który w wodach z piezometrów Pz 2, Pz 11, P II oraz studni H 1 występuje głównie w postaci jonu HCO_3^- , natomiast w wodach z piezometru Pz 5 wysoki udział procentowy w rozkładzie specjacji wykazuje rozpuszczony dwutlenek węgla (fig. 6). Ponadto w wodach z Pz 2, Pz 11 oraz P II w ilościach wyższych niż 1% udziału w ogólnym rozkładzie specjacji występują połączenia metali dwuwartościowych (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) z jonami Cl^- oraz SO_4^{2-} , podczas gdy w wodach z Pz 5 oraz H 1 połączenia te nie mają większego znaczenia.

DYSKUSJA WYNIKÓW

Obserwowane w rejonie kopalni piasku Maczki-Bór zróżnicowanie składu chemicznego wód podziemnych w czasie i przestrzeni powiązane jest z wpływem czynników antropogenicznych (długookresowe obniżenie zwierciadła wody na skutek drenażu górniczego, potencjalne i rzeczywiste ogniska zanieczyszczeń – składowiska odpadów pogórnich i komunalnych, osadniki wód dołowych, główne drogi i linie kolejowe, obszary nieskanalizowane) oraz geogenicznych (obecność pirytu, materii organicznej i kalcytu w osadach czwartorzędowej).

Oddziaływanie czynników antropogenicznych na badanym obszarze przyczynia się do wyraźnego, przestrzennego zróżnicowania chemizmu wód podziemnych oraz wzrostu stężeń jonów, takich jak: HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- i Na^+ . Pod silnym wpływem antropopresji pozostają wody z piezometrów Pz 2, Pz 11 oraz P II, charakteryzujące się podwyższoną mineralizacją wody.

Wody o składzie chemicznym zbliżonym do typowego dla wód poziomów czwartorzędowych występują w piezo-

metrze Pz 5 i studni H 1. Wysokie zawartości jonów SO_4^{2-} , Cl^- i Na^+ w wodach z Pz 11 są skutkiem lokalizacji piezometru w zwałowisku skał płonnych z kopalni węgla kamiennego, w których występują wody o wysokich zawartościach tych składników. Obserwowana w ostatnich latach tendencja spadkowa stężeń powyższych jonów może wiązać się z zakończeniem rekultywacji pola Bór-Zachód, brakiem dostaw nowych mas skał płonnych, a tym samym spadkiem zawartości Cl^- i Na^+ w odciekach ze zwałowiska. Podwyższone stężenia Cl^- i Na^+ w Pz 2 oraz P II można wiązać natomiast z infiltracją do poziomu czwartorzędowej wód dołowych retencjonowanych w osadniku należącym do kopalni Kazimierz-Juliusz. Malejąca w czasie zawartość powyższych jonów oraz spadająca wartość indeksu nasycenia wód podziemnych Pz 2 względem halitu mogą świadczyć o odprowadzaniu do osadnika wód z płytszych poziomów wodonośnych karbonu, charakteryzujących się niższą mineralizacją. Piezometr P II położony jest ponadto w strefie odpływu wód podziemnych ze składowiska odpadów ko-

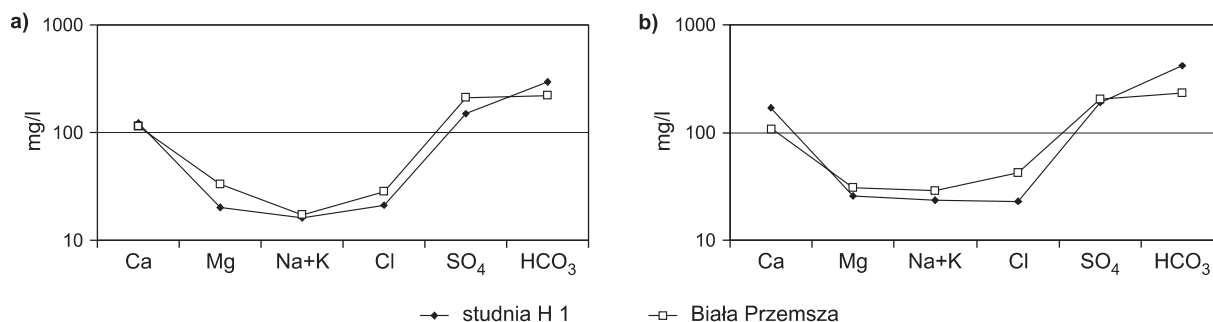


Fig. 7. Porównanie składu chemicznego wód podziemnych w studni H 1 oraz Białej Przemszy: maj 1997 (a) i wrzesień 1997 (b)

Comparison of chemical composition of groundwater from observation well H 1 and Biała Przemsza river: May 1997 (a), September 1997 (b)

munalnych, co skutkuje podwyższonymi stężeniami związków azotu.

W kopalnej dolinie Białej Przemszy obok wód silnie zanieczyszczonych występują wody charakteryzujące się niską mineralizacją i w miarę stabilnym chemizmem (studnia H 1, piezometr Pz 5). Podwyższenie w wodach ze studni H 1 stężenia HCO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} i Mg^{2+} na początku 1997 r. może być powiązane z dużymi w stosunku do lat poprzednich opadami deszczu, które wystąpiły w połowie 1996 r., oraz uruchomieniem na ich skutek procesu przesączania do strefy saturacji zatrzymywanych dotychczas w strefie aeracji zanieczyszczeń z nawożenia pobliskich pól i lasów. Zmiany składu chemicznego wód podziemnych w studni H 1 na skutek infiltracji zanieczyszczonych wód z Białej Przemszy są mało prawdopodobne, co potwierdza szczegółowe porównanie równoczesnych analiz archiwalnych dla obu punktów (fig. 7). Stężenia wymienionych jonów w Białej Przemszy są niższe niż w wodach ze studni H 1, ponadto nie zaobserwowano tu wzrostu zawartości jonów Cl^- oraz Na^+ , co powinno mieć miejsce w przypadku dopływu zanieczyszczonych wód z rzeki (Miotliński, 2008).

Szczegółowa analiza i interpretacja składu chemicznego wody z piezometru Pz 5 zdaje się wskazywać, że formuje się on praktycznie bez wpływu zanieczyszczeń z powierzchni lub ze składowisk. Zatem głównym czynnikiem kształtowania się składu chemicznego wód podziemnych w rejonie, w którym jest zlokalizowany piezometr Pz 5, jest długotrwałe osuszenie górotworu wokół piaskowni.

Obniżenie o około 24 m zwierciadła wód podziemnych w wyniku odwadniania piaskowni stanowi jeden z podstawowych czynników wpływających na formowanie się składu chemicznego wód plejstocenijskiego poziomu wodonośnego w rejonie kopalni piasku Maczki-Bór. Zmiany hydrodynamiczne doprowadziły do zwiększenia strefy aeracji i dostarczenia tlenu do odsłoniętej warstwy, przez co mogło dojść do uruchomienia procesu utleniania pirytu, np. wg reakcji $\text{FeS}_2 + 7/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ (Massmann i in., 2004; Miotliński, 2008). O występowaniu powyższego procesu mogą świadczyć równoczesne wzrosty stężeń Fe^{2+} i SO_4^{2-} w wodach z Pz 2 i Pz 11. Procesowi utleniania pirytu towa-

rzyszą liczne procesy wtórne, opisywane przez Miotlińskiego (2008): wymiana jonowa, rozpuszczanie kalcytu, wytrącanie gipsu. Niedosyconie względem kalcytu, wzrost stężenia jonów Ca^{2+} , HCO_3^- i SO_4^{2-} oraz towarzyszący im spadek zawartości Fe^{2+} w wodach podziemnych z Pz 5 można wiązać z wymianą jonową ($\text{Fe}^{2+} + \text{Ca-X}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Fe-X}_2$), rozpuszczeniem kalcytu ($\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$) oraz wytrącaniem minerałów żelaza. Natomiast wzrost indeksu nasycenia względem kalcytu (od wartości ujemnych po dodatnie) wód w studni H 1 może wskazywać na występowanie procesu rozpuszczania kalcytu, bez zachodzącego jednocześnie utleniania pirytu. Niskie wartości odczynu ($\text{pH} < 6,5$) i zasadowości (< 2) w wodach Pz 5, towarzyszące zmianom powiązanim z utlenianiem pirytu, mogły doprowadzić do wytrącania gipsu w strefie aeracji ($\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

W rozpatrywanym zbiorniku wód podziemnych mogło dochodzić również do redukcji tlenków Mn (Postma, Apello, 2000) przez Fe^{2+} i/lub materię organiczną ($2\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}^+$), skutkującej wzrostem stężeń Zn^{2+} i Mn^{2+} w wodach podziemnych w Pz 2, Pz 5 i Pz 11. Dodatnie wartości indeksów nasycenia wód podziemnych względem tlenków żelaza (Pz 2, Pz 5, Pz 11, H 1, P II) oraz węglanów manganu i żelaza: rodochrozytu (Pz 11) i syderytu (np. Pz 11, H 1, P II) mogą wskazywać na zachodzenie procesu wytrącania tych minerałów np. wg reakcji $\text{Fe}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{FeCO}_3 + \text{H}^+$ (Miotliński, 2008). Wody podziemne z większości badanych otworów charakteryzują się dynamicznymi zmianami chemizmu, co może świadczyć o nakładaniu się powyższych procesów w czasie.

Uzyskane wyniki mogą być obarczone pewnym błędem wynikającym ze stosowania przez poszczególne laboratoria różnej metodyki badań terenowych i analitycznych w okresie od 1994 do 2008 r. Porównanie zmian zawartości poszczególnych składników wód podziemnych w czasie oraz metodyki badań terenowych i analitycznych stosowanej w danych przedziałach czasu zdaje się wskazywać jednak na brak wpływającej istotnie na wyniki modelowania geochemicznego korelacji między tymi dwoma elementami.

PODSUMOWANIE

Głównym celem przeprowadzonych badań była identyfikacja czynników i procesów determinujących zmiany składu chemicznego wód podziemnych poziomu plejstocenu. Wykonane badania wykazały bardzo zróżnicowany skład chemiczny wód podziemnych poziomu plejstocenu w obrębie i wokół wyrobisk kopalni piasku Maczki-Bór. Przyczyną tego zróżnicowania jest nakładanie się wpływu różnych czynników oraz równoczesne zachodzenie wielu różnych procesów chemicznych, których wynikiem jest obserwowana zmienność składu chemicznego wód w czasie. Wśród głównych czynników kształtujących skład chemiczny wód poziomu czwartorzędowego należy wymienić: czynnik antropogeniczny (obniżenie zwierciadła wody na skutek drenażu górniczego, rzeczywiste i potencjalne ogniska zanieczyszczeń) oraz czynnik geogeniczny (obecność pirytu i kalcytu w osadach czwartorzędowych). Postępujące zwiększanie się zawartości wielu składników w wodach podziemnych upoważnia do sformułowania przypuszczenia, że za zmiany składu chemicznego wody w rejonie kopalni piasku Maczki-Bór odpowiedzialne są przede wszystkim czynniki antropogeniczne – głównie zanieczyszczenia ze składowisk odpadów

i z terenów zabudowanych, a w mniejszym stopniu długotrwale obniżanie zwierciadła wody podziemnej.

Na podstawie przeprowadzonego modelowania rozpoznano następujące procesy geochemiczne determinujące chemizm wód podziemnych w rejonie kopalni piasku Maczki-Bór: utlenianie pirytu, wymianę jonową, wytrącanie gipsu, rozpuszczanie kalcytu, rozpuszczanie tlenków manganu, wytrącanie węglanów oraz tlenków żelaza i manganu. Większym stopniem zanieczyszczenia charakteryzują się wody z piezometrów znajdujących się w rejonie odpływu ze składowiska odpadów komunalnych (P II) lub ze składowisk odpadów pogórnictwa (Pz 11) oraz pozostające pod wpływem osadników wód dołowych (Pz 2). Mniejsze zmiany w składzie chemicznym notuje się natomiast w wodach z otworów pozostających głównie pod wpływem zmian powodowanych długoletnim osuszeniem górotworu (Pz 5, H 1). Skład chemiczny wód podziemnych w rejonie kopalni piasku Maczki-Bór w ostatnich kilku latach ulega zmianom polegającym generalnie na zmniejszaniu się zawartości wielu składników wody.

LITERATURA

- GÓRNIK M., DUDA I., 1994 – Dokumentacja hydrogeologiczna Kopalni Piasku Maczki-Bór. Arch. Przeds. Robót Geologiczno-Wiertniczych, Sosnowiec.
- KROPKA J., 2006 – Infiltracja efektywna w rejonie odkrywkowej kopalni piasku Maczki-Bór. *Prz. Gór.*, **12**: 45–53.
- MASSMANN G., PEKDEGER A., MERZ C., 2004 – Redox processes in the Oderbruch polder groundwater flow system. *Appl. Geochem.*, **19**: 863–886.
- MIOTLIŃSKI K., 2008 – Hydrogeochemical evolution in the buried valley in the Racibórz area. Praca doktorska. Arch. WNoZ UŚI., Sosnowiec.
- PARKHUST 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 geochemical calculations. USGS, Water-Resources Investigations Report.
- POSTMA D., APPELO C.A.J., 2000 – Reduction of Mn-oxides by ferrous iron in a flow system: Column experiment and reactive transport modeling. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**: 1237–1247.
- RUBIN K., RUBIN H., CABAŁA J., 2006 – Ekspertyza oddziaływania wykorzystywanych do rekultywacji pola „Bór-Wschód” odpadów na zbiorniki wód podziemnych, w szczególności na GZWP „Chrzanów” na etapie wypełniania wyrobiska z prognozą oddziaływania po wypełnieniu. Arch. WNoZ UŚI., Sosnowiec.

SUMMARY

Pleistocene aquifer in the area of Maczki-Bór open sand pit (Sosnowiec, southern Poland) is situated in the sands and gravels forming the buried valley of Biała Przemsza river. Investigated aquifer is unconfined and characterized by thickness which reaches up to 38 m. Groundwater table occurs on depth 3 to 12 m below surface. Pleistocene aquifer is recharged mainly by precipitation and drained by the drainage system of the Maczki-Bór open sand pit. De-

pression cone is developed on the area about 12 km. Groundwater of examined area is under influence of pollution sources such as: landfills of post-mining and communal wastes, catch basins of mine water, unsewered settlements, farm lands, main roads and railway lines. Pleistocene aquifer of the Biała Przemsza buried valley is underlain with claystones, mudstones and sandstones of Upper Carbon as well as with sands, clays and marls of Lower Triassic and limesto-

nes of Middle Triassic. On the base of analysis of geological and hydrodynamical conditions in Triassic and Carbon formations it can be assumed that mentioned formations have no important influence on hydrogeological conditions in Pleistocene aquifer.

Analysis of time and spatial evolution of chemical composition of groundwater in the examined area in the period of 1994–2009 were possible due to 13 observation wells belonging to Maczki-Bór open sand pit and 9 observation wells composing the monitoring net of the landfill of communal wastes in Sosnowiec. At first, archival data concerning physicochemical properties of groundwater of the investigated Pleistocene aquifer were analyzed with details. Field and laboratory researches were carried out in April 2009 up to the standards. Groundwater from 7 observation wells was taken and then subjected to tests for chemical composition and physicochemical properties. Geochemical modeling was performed by using PHREEQC for Windows ver. 2.13.06 codes (Parkhurst i Appelo 1999). Species of individual components of groundwater and saturation indices of groundwater in respect to mineral and gaseous phases were identified. Factors and processes determining chemical composition of groundwater of Pleistocene aquifer in the Maczki-Bór open sand pit area were described for 5 selected observation wells (Pz 2, Pz 5, Pz 11, P II, H 1), in which groundwater is influenced by different pollution sources and characterized by distinct diversity of chemical composition.

Groundwater of Pleistocene aquifer in the Maczki-Bór open sand pit area is either fresh or mineral water. Highly mineralized (up to 5925.2 mg/l) and characterized by increased concentrations of major ions and microcomponents is groundwater from Pz 2, Pz 11 and P II. Fresh water (mineralization up to 133.4 mg/l) characterized by chemical composition typical for groundwater of Pleistocene aquifer appears in Pz 5 and H 1. Groundwater of examined Pleistocene aquifer has mainly weak alkalinity and normal pH value in range from 8.7 to 5.9. According to Szczukariew-Prikłóński classification it belongs mainly to: Cl–Na (Pz 2), $\text{HCO}_3\text{--SO}_4\text{--Ca--Mg}$ (Pz 11, H 1, Pz 5), Cl– $\text{SO}_4\text{--Na--Ca}$ (Pz 11), $\text{SO}_4\text{--HCO}_3\text{--Cl--Na--Ca}$ (Pz 11), Cl– $\text{SO}_4\text{--HCO}_3\text{--Na--Mg--Ca}$ (P II) types. In groundwater from Pz 2 and P II decreasing tendency in concentrations of Cl^- and Na^+ can be observed. Moreover, in water from Pz 2 up to year 2002 concentrations of SO_4^{2-} , Mn and Zn^{2+} were increasing and nowadays they show decreasing tendency. Concentrations of all major ions in groundwater from Pz 11 were distinctly increasing in 1990's, since 1999 they are decreasing. In water from Pz 5 increase of pH value and concentrations of SO_4^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} and Mn is noticeable. Chemical composition of groundwater from well H 1 is constant up to today since year 1997 when concentrations of SO_4^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} were increased and pH value decreased. Geochemical modeling shows that groundwater of investigated Pleistocene aquifer is unsaturated in respect to majority of mineral and gaseous phases (in this CO_2), except to hematite and goethite. Examined water is

near equilibrium in respect to aragonite, calcite, dolomite, siderite and rodochroite, except to water from Pz 5 which is unsaturated in respect to mentioned minerals. Carbon C(IV) occurs mainly as HCO_3^- in water from Pz 11, P II and H 1 as well as dissolved carbon dioxide in water from Pz 2 and Pz 5.

Time and spatial evolution of chemical composition of groundwater in Pleistocene aquifer of the Biała Przemsza buried valley is the result of the influence of different factors and geochemical processes. As main factors determining chemical composition of groundwater in researched area can be mentioned anthropogenic factors: longlasting mining drainage, occurrence of potential and real pollution sources, as well as geogenic ones: appearance of pyrite, organic matter and calcite in Pleistocene deposits. Pollution sources strongly influence on chemical composition of water from Pz 2, Pz 11 and P II. Increased concentrations of SO_4^{2-} , Cl^- and Na^+ in water from Pz 11 are determined by landfill of post-mining wastes coming from coal mines, in which high concentrations of mentioned ions are observed. Large amounts of Cl^- and Na^+ in water from Pz 2 and P II can be result of infiltration of mine water from catch basin of Kazimierz-Juliusz coal mine into Pleistocene aquifer. P II is also located in the outflow area of water from the landfill of communal wastes what results in increased concentrations of nitrogen compounds. Increase of concentrations of HCO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} and Mg^{2+} in groundwater from H 1 at the beginning of year 1997 can be connected with high amount of precipitation in year 1996. Intensive rainfall can mobilized leaching of pollutions from soil fertilization concentrated in unsaturated zone into groundwater. Detailed analysis of chemical composition of groundwater from Pz 5 indicate longlasting mining drainage as main factor influencing geochemical processes and concentrations of individual components in water from this well. One of the most important processes determining chemical composition of groundwater in examined Pleistocene aquifer is oxidation of pyrite, which results in simultaneous increase of concentrations of Fe^{2+} and SO_4^{2-} in water from Pz 2 and Pz 11. Groundwater from Pz 5 is unsaturated in respect to calcite and characterized by increased concentrations of Ca^{2+} , HCO_3^- and SO_4^{2-} what could suggest occurrence of secondary processes connected with pyrite oxidation, such as: ion exchange, calcite dissolution and precipitation of iron oxides. Constant increase of saturation indices in respect to calcite in groundwater from H 1 can indicate calcite dissolution without simultaneously occurrence of pyrite oxidation. Proper conditions to gypsum precipitation connected with pyrite oxidation occur in water from Pz 5 (pH <6.5, alkalinity <2). Groundwater of examined aquifer in some time period is saturated in respect to iron oxides and carbonates of iron and manganese what could suggest precipitation of the mentioned minerals. Dynamic changes of chemical composition of groundwater from Pleistocene aquifer in the Biała Przemsza buried valley can be connected with overlapping of chemical processes in time.