

Jacek MOTYKA¹, Adam POSTAWA²

**WODY PODZIEMNE ZRĘBIA ZAKRZÓWEK
(Wyżyna Krakowsko-Cz. stochowska)**

(z 26 fig.)

**THE GROUNDWATER OF ZAKRZÓWEK HORST
(S. Kraków-Cz. stochowa Upland)**

(with 26 Figs.)

Abstract. Basing on the analyses of chloride concentrations in the Vistula River and in 25 selected outflows in the Zakrzówek Quarry carried on systematically during almost three years (1990–93), the shortest time measured for water transfer from river to the quarry was about 100–120 days. Average TDS of river waters in this period was about 2750 milligrams per litre with dominating chloride and sodium ions. Simultaneously, meteoric waters analysed during those three years showed TDS up to 130 milligrams per litre with dominating calcium, magnesium and sulphide ions. In the quarry outflows the TDS varied from 620 to over 2000 milligrams per litre. In a few sampling points located in the northern part of the pit (i.e. close to the river bed) chloride and sodium ions predominated whereas waters from other points contained chloride and sodium along with calcium, magnesium, sulphates and hydrocarbonate ones. Decreasing TDS was accompanied by increasing percentage of sulphates, calcium and magnesium, and then HCO_3 in the TDS.

Transformation of chemical composition of waters migrating from the Vistula River to the Zakrzówek Quarry consists mainly of changes in concentrations of various ions. In most of the studied outflows waters are enriched in calcium and sulphates, and, in a few points, also in magnesium and potassium. This may result from leaching of these elements in waterbeds and also from ion exchange (e.g. Na–Ca). Concentrations of other pollutants originating from agriculture, sewages and industrial sources decrease on the way from river

¹ Wydział Górniczy AGH, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

² Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony środowiska AGH, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

to quarry. Characteristic is the evolution of nitrogen compounds. Concentrations of ammonium nitrogen in the river waters are higher than in the quarry outflows due to nitrification processes. On the contrary, contents of nitrates are higher in most of quarry outflows than in river waters. Generally, the quality of water improves during migration from river to the quarry.

Key words: carbonate rocks, groundwater, karst, hydraulic network, Zakrzówek Horst.

Abstrakt. Na podstawie kilkuletnich badań stężenia jonu chlorkowego w Wiśle i w 25 wybranych wyciekach w kamieniołomie „Zakrzówek” autorzy ocenili prędkość przepływu wód z rzeki do odkrywki. Minimalny czas oceniono na 100–120 dni.

Mineralizacja ogólna wód Wisły w omawianym okresie wynosiła średnio 2750 mg/dm³. W składzie chemicznym dominowały jony chlorkowe i sodowe. W tym samym czasie wody opadowe wykazywały mineralizację ogólną do około 130 mg/dm³, z dominującymi jonami wapniowymi, magnezowymi i siarczanowymi. Wody z wycieków w kamieniołomie „Zakrzówek” charakteryzowały się mineralizacją od 400 do ponad 2000 mg/dm³. W północnej części odkrywki w wodach z wycieków dominowały jony chlorkowe i sodowe. W innych częściach kamieniołomu w składzie chemicznym wód zaobserwowano większy udział wapnia, magnezu, siarczanów i wodorów glądów.

Skład chemiczny wód dopływających do kamieniołomu „Zakrzówek” licznymi wyciekami, jest formowany na drodze mieszania składowych dopływu i dodatkowo transformowany poprzez reakcje zachodzące w układzie woda–warstwa wodonośna. O proporcjach mieszania decyduje struktura sieci hydraulicznej w wapieniach budujących zbliżony Zakrzówka. Szczególnie ważną rolę odgrywają pionowe szczeliny, którymi odbywa się szybki przepływ wód słodkich w głębi i punktowe rozciążenie poziomego strumienia wód zanieczyszczonych. Efektem tych procesów jest znaczne zróżnicowanie składu chemicznego wód z poszczególnych wycieków. Przejawia się to w zasadniczych różnicach zarówno typów chemicznych jak i mineralizacji ogólnej.

Słowa kluczowe: skały węglanowe, wody podziemne, kras, sieć hydrauliczna, zbliżony Zakrzówka.

WSTĘP

Zbliżony Zakrzówka, zwany też czysto skałami Twardowskiego, znajduje się w południowej, peryferyjnej części Krakowa. Należy on do pasma wyniesienia jurajskich, które ciągnie się wzdłuż Wisły, od Krakowa przez Tyniec i dalej, w kierunku zachodnim (fig. 1). W środkowej części zbliżony zlokalizowany jest kamieniołom, w którym w latach 1906–1991 wydobywano wapienie do produkcji sody w Krakowskich Zakładach Sodowych „Solvay”. W czasie eksploatacji wapieni prowadzono intensywne odwadnianie wyrobisk odkrywki. Spowodowało to znaczne obniżenie zwierciadła wód podziemnych w otoczeniu kamieniołomu. Najniższe poziomy odwodnienia sięgnęły kilkudziesięciu metrów poniżej stanu naturalnego, a tym samym około 25 m poniżej poziomu wody w Wiśle, przepływającej w odległości 600–900 m na północny zachód od kamieniołomu. Woda wierzchnia jest od wielu lat silnie zanieczyszczona, przede wszystkim solankami pochodzącymi z odwadniania górnolokalnych kopalni węgla kamiennego. Zawiera także znaczne ilości substancji mineralnych i organicznych.

Dogodne położenie, stosunkowo niewielkie rozmiary (powierzchnia ok. 1,5 km²) i unikalny układ hydrodynamiczny sprawiają, że zbliżony Zakrzówka jest doskonałym poligonem do różnorodnych badań wpływu sieci hydraulicznej zbiornika wód podziemnych o charakterze porowo-szczelinowo-krasowym na przebieg procesów migracji zanieczyszczeń. Wielkość obiektu

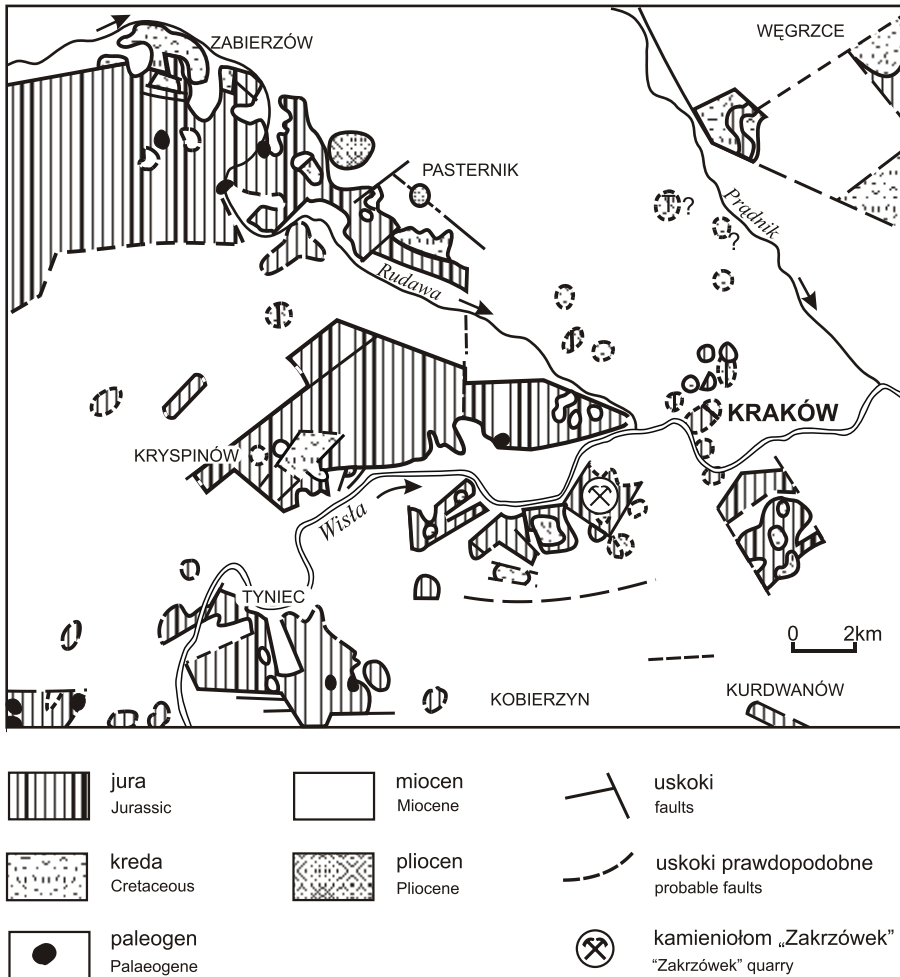


Fig. 1. Szkic tektoniczny rejonu Krakowa (wg Rutkowskiego, 1989)

Tectonic sketch of Cracow region (after Rutkowski, 1989)

pozwala, z jednej strony na do dobre rozpoznanie geologiczne i hydrogeologiczne, z drugiej za na traktowanie go jako naturalnego układu znajdujęcego się w warunkach silnej antropopresji.

Celem pracy było zbadanie warunków kręcenia wód podziemnych, formowania ich składu chemicznego oraz ustalenie wpływu naturalnej sieci hydraulicznej w utworach w glanowych na przebieg procesów migracji zanieczyszczeń na obszarze zrębu Zakrzówka.

W pracy scharakteryzowano budowę geologiczną i warunki hydrogeologiczne zrębu Zakrzówka. Opracowano model powstającej sieci hydraulicznej w wapieniach jurajskich budujących zrębę. Na podstawie pomiarów terenowych i badań laboratoryjnych scharakteryzowano jako ciecwo i ilość ciecwo poszczególne elementy tej sieci. Wykonano 352 pomiary elementów zalegania ławic wapieni, 232 pomiary orientacji spłaski, 50 pomiarów orientacji przestrzennej kawern i jaski oraz 418 oznaczeń porowatości otwartej pobranych próbek wapieni.

Aby określić pochodzenie wód dopływających do kamieniołomu „Zakrzówek”, pobrano i zanalizowano 86 próbek wód z wycieków i z Wisły. Zostały one przebadane w laboratorium Zakładu Hydrogeologii i Ochrony Wód AGH w Krakowie. Przeprowadzono interpretację wyników analiz chemicznych z użyciem metod graficznych oraz komputerowego modelowania stanów równowagi termodynamicznej programem WATEQ4F.

W laboratorium Zakładu Fizyki środowiska Wydziału Fizyki i Techniki Jądrowej AGH w Krakowie wykonano oznaczenia izotopów stabilnych tlenu i wodoru oraz zawartości trytu.

W celu określenia prędkości migracji zanieczyszczeń w wodach podziemnych zrobiła Zakrzówka prowadzono monitoring zawartości wskaźnika konserwatywnego — jonu chlorkowego — w Wiśle i w 25 wytypowanych wyciekach w kamieniołomie „Zakrzówek”. Łącznie pobrano około 4000 próbek. Pozwoliło to na oszacowanie prędkości przepływu wody z Wisły do kamieniołomu.

Wykonanie tego zadania możliwe było dzięki wsparciu finansowemu Komitetu Badań Naukowych, umowy nr 11.11.100.270.

CHARAKTERYSTYKA OBSZARU BADA

BUDOWA GEOLOGICZNA

Litologia i stratygrafia

Jura górna. Podstawowym typem utworów budujących zbiornik Zakrzówka są jurajskie wapienie ławicowe. Mają one barwę jasnoszarą, czysto z lekkim odcieniem ołtawym. Grubość ławicy wynosi od 0,5 do 2 m. Uławiczenie podkreślone jest licznymi poziomymi koncentrycznymi krzemionkowymi (Gradziński, 1962, 1972). Oprócz koncentrycznych krzemionkowych, budujących efektem sylikfikacji wczesnodiaogenetycznej, obserwujemy również na tym terenie krzemionkowe utwory epigenetyczne. Mają one formę gniazd i naskorupień oraz koncentrycznych otoczek na krzemieniach (Matyszkiewicz, 1987). W obrębie wapieni ławicowych występują nisze z wapieniami kredowymi, które charakteryzują się mniejszą zawartością, bezładnym ułożeniem krzemienia i obfitą fauną (Matyszkiewicz, *op. cit.*).

Drugim typem utworów odgrywającym znaczącą rolę w budowie omawianego obszaru są jasnoszare wapienie skaliste. Charakteryzuje je brak wyraźnego uławiczenia. Struktura skały jest masowa, zbity, niekiedy gruzelkowa, okruczowa lub zrostkowa (Gradziński, 1962, 1972). Stosunkowo duża odporność na wietrzenie sprawia, że utwory te wyróżniają się w rejonie terenu jako skałki. W wapieniach skalistych występują strefy zdolomityzowane. Przyjmują one formę wydłużonych, płaskich soczewek o nierównym stropie i spogu (Łapta, 1974, 1989). Mieszą ich waha się od 0,5 do 2 m, a rozciągają się na kilkadziesiąt metrów. Dolomit ma barwę ołtobrzoną, jest ciemny, cukrowaty. W strefach zdolomityzowanych nie występuje krzemienie.

Stropowa część kompleksu osadów górnourajskich zawiera niekiedy pakiety wapieni cienkopłytkowych (Haładus i in., 1990). Mają one podziemne znaczenie z uwagi na zniknięcie.

W wapieniach budujących zbiornik Zakrzówka rozwinęły się procesy krasowe.

Kreda. Utwory tego wieku są słabo rozpowszechnione na omawianym obszarze. Brak jest osadów kredy dolnej. Utwory kredy górnej (senon) leżą na erozyjnie ściętych powierzchniach wa-

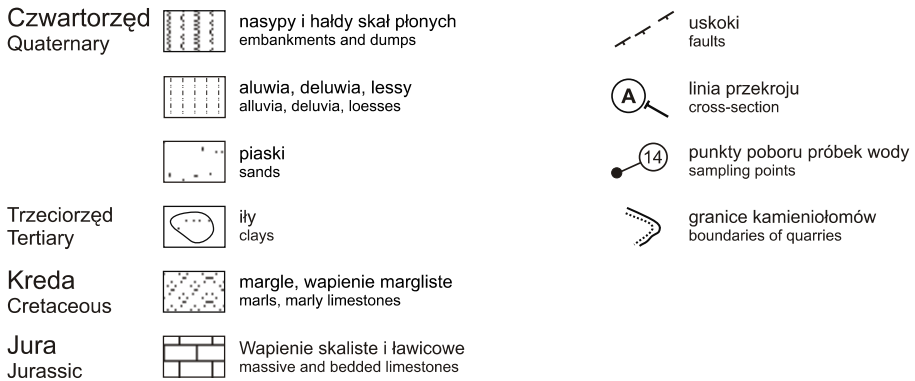
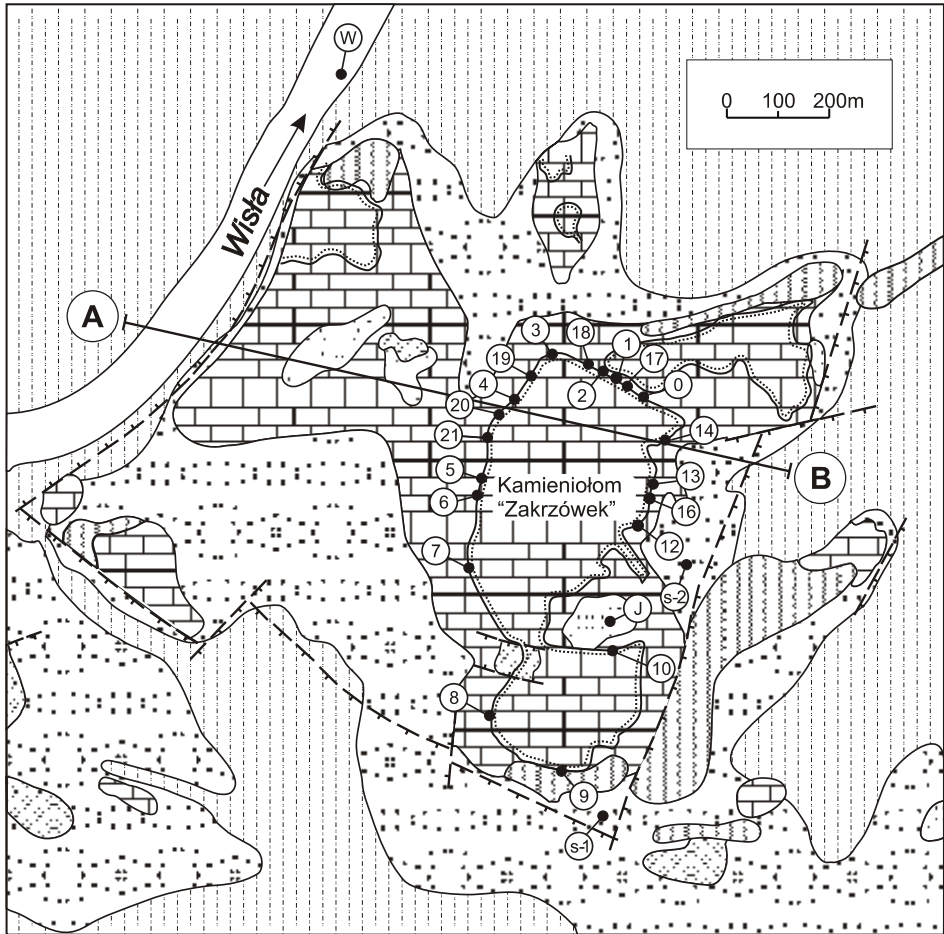


Fig. 2. Mapa geologiczna zakryta zrębu Zakrzówka

Geological map of the Zakrzówek horst

pieni jurajskich (Alexandrowicz, 1975). Występują jedynie w południowo-zachodniej części zbiornika, w niewielkich rowach tektonicznych (fig. 2). Wykształcone są jako margle i wapienie margliste barwy szarej, czasem zielonkawej z czertami.

Trzeciorz d. Osady trzeciorzdowne reprezentowane są głównie przez iły morskie ze ładami utworów facji salinarnej. Stanowią one wypełnienia rowów otaczających zbiornik Zakrzówka od południa, wschodu i północnego wschodu (fig. 2, 3). W rowach iły mogą osiągać znaczne ilości ci. Podziemnie odgrywają niewielkie płyty słodkowodnych wapieni. Występują one w północno-zachodniej części omawianego obszaru.

Czwartorz d. Osady czwartorzdowne przykrywają one starsze utwory to głównie piaski i wiry plejstoceńskie. Holocen reprezentują muły, gliny i iły, wiry i piaski, a lokalnie torfy, spotykane w osadach wypełniających doliny Wisły (fig. 3). Mieszanizacja utworów czwartorzdownych wynosi do kilku metrów.

Najmłodsze osady to utwory antropogeniczne — hałdy skał płonących i odpadów produkcyjnych, znajdują się w południowo-wschodniej i północnej części zbiornika (fig. 2).

Tektonika

Zbiornik Zakrzówka z trzech stron ograniczony jest uskokami. Główne dyslokacje mają przebieg NW–SE oraz NE–SW (NNE–SSW). Towarzyszy im szereg mniejszych uskoków tworzących lokalnie systemy niewielkich rowów i zbiorników (fig. 2).

Generalny obraz tektoniczny omawianego obszaru ukształtowany został w czasie orogenezy alpejskiej, w miocenie (Alexandrowicz, 1975; Gradziński, 1974a, b). W okresie tym nastąpiło zapadanie się przedpola Karpat. Szywna płyta przedmurza piana i była wciągana pod Karpaty. W panujących warunkach tensji powstał szereg zapadlisk i zbiorników wzdłuż tworzących się uskoków. Osady jury zalegają prawie poziomo (Gradziński, 1972; Rutkowski, 1989). Kąt zapadania nie przekracza kilku stopni w kierunku wschodnim. Wapienie budujące zbiornik Zakrzówka posiadają liczne szczeliny ciosowe. Wyróżnić można dwa zasadnicze systemy szczelin równoległych, które przecinają się pod kątem zbliżonym do prostego. Dominującymi kierunkami szczelin ciosowych są NE–SW i NW–SE (Gradziński, 1972; Krokowski, 1974; Wiśniowski, 1989). Płaszczyzny ciosowe są w przybliżeniu pionowe, niekiedy jednak ich upadki są mniejsze i wynoszą 70–80° w kierunku wschodnim. Wraz z głębokością rozwarły się szczeliny maleje. Potwierdzają to bezpośrednio obserwacje cian kamieniołomu „Zakrzówek”. Niektórzy badacze (Woniak, 1970) sugerują, że jedynie system szczelin o kierunku NE–SW jest systemem szczelin otwartych, za system NW–SE uznają je za zabliźnione. Ma to duże znaczenie przy rozpatrywaniu warunków przepływu wód podziemnych na omawianym obszarze. Obserwacje autorów i wyniki przeprowadzonych badań nie potwierdziły tej hipotezy.

WARUNKI HYDROGEOLOGICZNE

Główny poziom wodonośny zbiornika Zakrzówka związany jest z wapieniami jury górnej (Znańska, 1972, 1982). Wypiętrzone i obcięte uskokami z trzech stron wapienie otoczone są utworami czwartorzdownymi (fig. 2), wśród których występują wodonośne aluwia piaszczyste, piaski i wiry. Mają one bezpośrednio hydrauliczną z Wisłą (fig. 3). Współczynnik filtracji piaszczysto-wirowych utworów czwartorzdownych wynosi średnio $k = 2,8 \times 10^{-4}$ m/s (Kleczkowski,

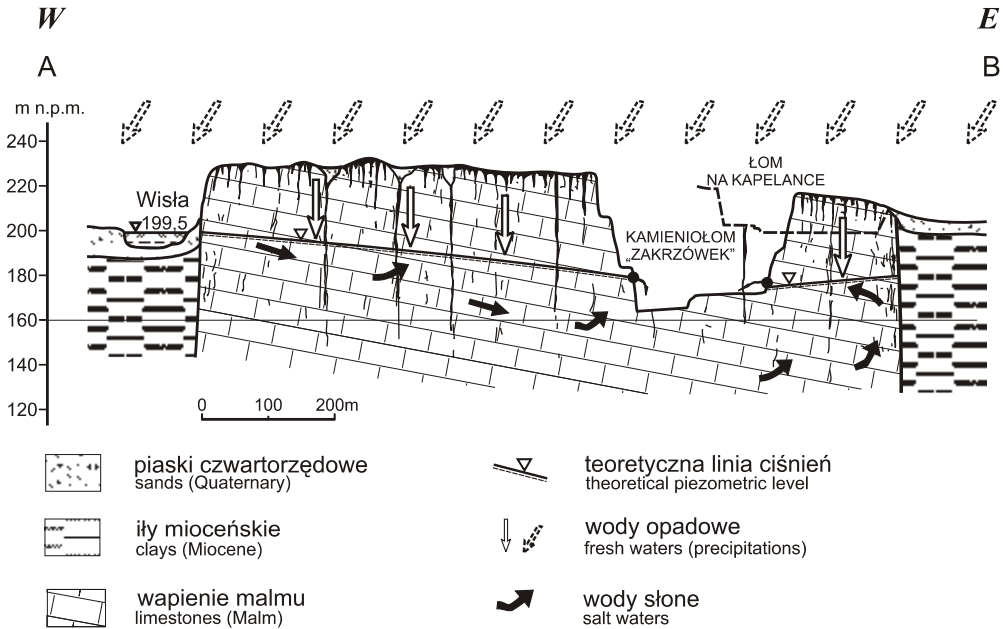


Fig. 3. Przekrój hydrogeologiczny przez zrębu Zakrzówka

Hydrogeological cross-section through the Zakrzówek horst

Wojnar, 1986; Kulma i in., 1991). Piaski czwartorzędowe wschodniej i północnej części osłony zrębu mają niewielką miąższość i są suche. W miarę oddalania się w tych kierunkach przechodzą w bardzo słabo przepuszczalne gliny oraz muły aluwialne i deluwia pelityczne. Utwory czwartorzędowe mają większą miąższość i są silniej zawodnione w południowej części omawianego obszaru, gdzie lateralnie kontaktują z wapieniami górnej jury. Wapienie jurajskie są skałami typu szczelinowo-krasowego. W tego rodzaju zbiornikach wód podziemnych warunki przepływu wód są bardzo skomplikowane, co wynika między innymi z dużej niejednorodności wewnętrznej skał w głąbnych. Zwykle przejawia się to dużym rozrzutem wartości współczynników filtracji uzyskiwanych na podstawie interpretacji wyników próbnych pompowań. Na obszarze zrębu Zakrzówka tylko w jednym otworze wykonano trójstopniowe próbne pompowanie. Współczynnik filtracji, określony na podstawie wyników tego pompowania wynosi $k = 3,54 \times 10^{-5}$ m/s.

Naturalne warunki hydrodynamiczne

W latach pięćdziesiątych eksploatacja wapieni w kamieniołomie „Zakrzówek”, zlokalizowanym w centralnej części zrębu, prowadzona była powyżej poziomu zwierciadła wód podziemnych. Różne zwierciadła wody (pomierzone w 11 punktach) wynosiły wówczas od około 186 m n.p.m. w częściach peryferyjnych zrębu do 207,5 m n.p.m. w części centralnej. Był to układ na ładujący morfologii terenu, wskazujący na dominującą rolę infiltracji wód opadowych w zasilaniu

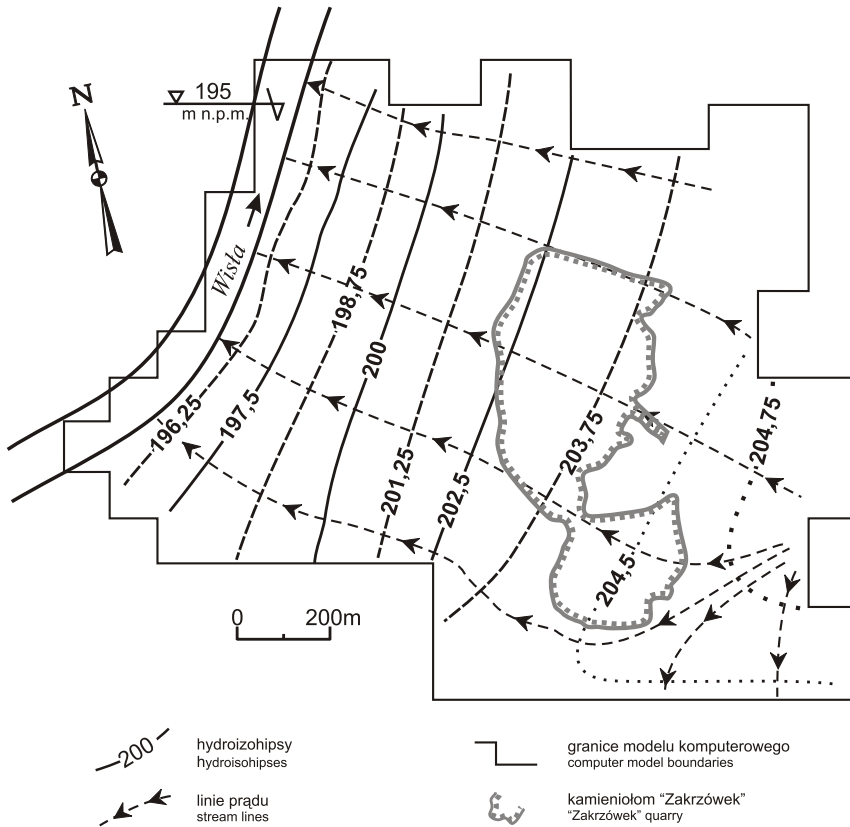


Fig. 4. Mapa zwierciadła wód podziemnych w rejonie kamieniołomu „Zakrzówek” — stan naturalny (wg badań modelowych Haładusa i in., 1990)

Groundwater table in “Zakrzówek” quarry area — natural conditions
(according to computer modelling by Haładus *et al.*, 1990)

warstwy wodonojnej (Znańska, 1972, 1982). Na kształtowanie zwierciadła wód podziemnych miała również wpływ tektonika obszaru. Przepływ wody wzdłuż linii dyslokacji był ułatwiony, zaś utrudniony w kierunku do nich prostopadłym. Niektórzy autorzy wskazują na możliwość zasilania z ręb Zakrzówka z siedlonych struktur rębowych w strefach gęb bocznych kontaktów hydraulicznych. Spływ wód podziemnych odbywał się w kierunku północno-zachodnim do Wisły, która w tym czasie miała charakter drenującej (fig. 4).

Wpływ kamieniołomu „Zakrzówek” na warunki hydrodynamiczne

Po roku 1953 rozpoczęła się eksploatacja wapieni poniżej naturalnego poziomu zwierciadła wód podziemnych. W cianach kamieniołomu pojawiły się liczne (ok. 60) wycieki i wysięki (Kulma i in., 1991; Motyka i in., 1993; Motyka, Postawa, 1995, 1998). Zjawisko to szczególnie nasiliło się po

podjęciu eksploatacji na poziomie 175–185 m n.p.m. Najwyższe wydajności (do 25 m³/h) miały wycieki w północnej części kamieniołomu. Tworzyły one ciągłe strefy wielu, położonych blisko siebie wycieków wypływających z jednej fugi miąższowej na rzędnej ok. 180 m n.p.m. (fig. 5). Pozostałe wycieki występowały na różnych wysokościach (176–190 m n.p.m.) i miały zróbnicowane wydajności, nie przekraczające 0,06 m³/h. Całkowity dopływ do odkrywki wynosił 120–150 m³/h. Konieczne stało się prowadzenie pompowania odwadniającego, które znacznie obniżyło zwierciadło wody w centralnej części zrębu Zakrzówka. Obniżenie to wynosiło 20–40 m poniżej stanu naturalnego, tym samym blisko 35 m poniżej poziomu wody w Wiśle, przepływającej w odległości 700–900 m od kamieniołomu (fig. 2). Kierunki przepływu wód podziemnych uległy odwróceniu. Wisła na odcinku równoległym do zachodniej ciany kamieniołomu zaczęła zasilać warstwy wodonośne. Figura 6 przedstawia układ zwierciadła wód podziemnych na obszarze zrębu w roku 1988, czyli kolejnym okresie prowadzenia wydobywania w kamieniołomie, odtworzony na podstawie badań modelowych (Haładus i in., 1990).

W 1991 roku zakończono wydobywanie, a w listopadzie 1992 roku zaprzestano odwadniania wyrobisk kamieniołomu. Rozpoczął się proces samoczynnego wypełniania odkrywki wodą. Na podstawie prowadzonych w latach 1992–2000 pomiarów sporządzono wykres wzniosu zwierciadła wody w kamieniołomie (fig. 7).

Bazując na uzyskanych wynikach oszacowano dopływ wody do odkrywki. Przyjmując powierzchnię wyrobisk równą 16 ha. Przy dobowym wzniosie zwierciadła rzędu 1,6–2,5 cm średni dopływ szacować można na około 135 m³/h. Jest to wielkość zbliżona do dopływów występujących w okresie prowadzenia odwadniania.

Z krzywej wzniosu zwierciadła wody w kamieniołomie (fig. 7) wynika, że proces wypełniania kamieniołomu można uznać za zakończony. Poziom zwierciadła wody może wahać się czy nawet nieznacznie podnosić się, w zależności od ilości opadów atmosferycznych. Z badań modelowych Haładusa (i in., 1990) wynika bowiem, że poziom wody w kamieniołomie „Zakrzówek” powinien się ustalić na rzędnej około 204 m n.p.m., a obecnie oscyluje wokół rzędnej 201 m n.p.m.



Fig. 5. Północny narożnik kamieniołomu „Zakrzówek”

Northern corner of “Zakrzówek” quarry

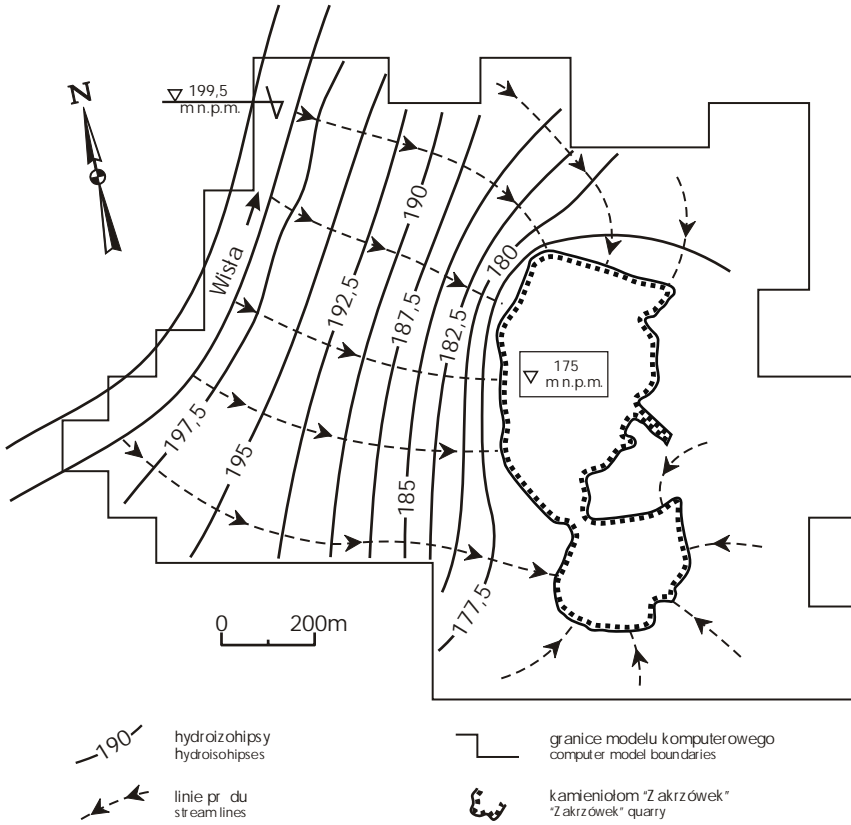


Fig. 6. Mapa zwierciadła wód podziemnych w rejonie kamieniołomu „Zakrzówek” — stan z 1988 r. (wg badań modelowych Haładusa i in., 1990)

Groundwater table in “Zakrzówek” quarry area in 1988 (according to computer modelling by Haładus *et al.*, 1990)

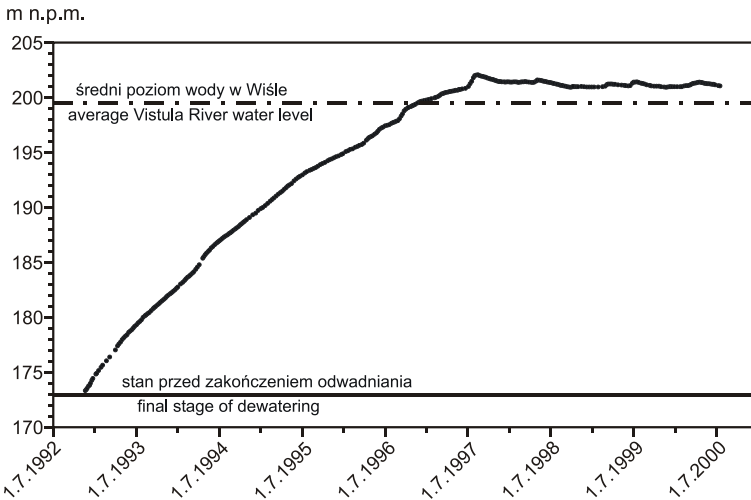


Fig. 7. Zmiany poziomu zwierciadła wody w kamieniołomie „Zakrzówek” po zaprzestaniu odwadniania

Changes of water table level in “Zakrzówek” quarry after dewatering was stopped

SIEĆ HYDRAULICZNA W WAPIENIACH JURAJSKICH ZRĘBU ZAKRZÓWKA

MODEL POJĘCIOWY SIECI HYDRAULICZNEJ W SKAŁACH WŁGANOWYCH

W hydrogeologii, jak we wszystkich naukach przyrodniczych, istnieje konieczność stosowania modeli. Według Motyki (1989) *...modelem jest kałda struktura sformalizowana, zastosowana w celu odwzorowania zespołu zjawisk, majęcych zwięzki między sobę*. Modele dzielimy na materialne (mapa, makietę) i niematerialne (pojęciowe). Kałdy opis zjawiska czy procesu, czyli model pojęciowy, jest subiektywny. Jest on odwzorowaniem procesu rzeczywistego w sposób odpowiadający stanowi wiedzy i wyobrażeniom opisującego. Jest on też dostosowany do potrzeb, którym dany model ma służyć. W przypadku badania zjawisk przepływu wody i migracji zanieczyszczeń w skałach włganowych należy postawić pytanie: jakie właściwości skały mają decydujący wpływ na prędkość i sposób przebiegu badanego zjawiska.

Liczni autorzy podejmowali próby opisaniasposobu przepływu wody podziemnej w skałach włganowych. Pod koniec XIX wieku Martel (1894) twierdził, że przepływ odbywa się wyłącznie kanałami krasowymi, w formie „rzek podziemnych”, za pozostała część skały nie bierze udziału w przewodzeniu wody. Odmiennepoglądyprezentowali Grund (1903) i Cvijić (1918). Zakładali oni o istnienie strefy saturacji w skałach skrasowiałych, za przepływ w sieci kanałów krasowych traktowali jako składnik przepływu ogólnego. Wiskzo współczesnych modeli pojęciowych przepływu wody w utworach włganowych bazuje na tym założeniu. Różnice dotyczą wydzielenia pionowych stref hydrodynamicznych i roli, jak odgrywają poszczególne elementy sieci hydraulicznej w przewodzeniu wody (Motyka, 1998; Krajewski, Motyka, 1999). Wyróżnia się dwa podstawowe typy elementów sieci hydraulicznej. Pierwszy z nich przedstawia się jako bloki o różnej wielkości, które charakteryzują stosunkowo niewielką pojemność przestrzeni porowej i relatywnie niski współczynnik zasobności. Bloki te stanowią jednak najwęższe zbiorniki wody i dlatego traktuje się je jako tak zwane „elementy pojemnościowe” (Droge, 1969; Kiraly, 1975; Motyka i in. 1993). Między blokami występują strefy o dużej przewodności hydraulicznej (szczeliny i kanały krasowe), których objętość jest jednak niewielką w stosunku do objętości całego masywu. Jest to tzw. „element przewodnościowy”.

Konieczność wydzielenia elementów sieci hydraulicznej o różnicowanych właściwościach jest negowana przez Mangina (1975). Proponuje on podejście globalne. Masyw włganowy należą według niego potraktować jako „czarną skrzynkę” (*black box*), bez zagłębiania się w problemy badania sieci hydraulicznej o rodzaju krasowego. Analizie poddawać należy jedynie sygnał wejściowy (zasilanie opadowe) i sygnał uzyskany na wyjściu z systemu (hydrogram ródła). Podobnepoglądyprezentuje także Dreiss (1982). Nieco mniej „radkalnie” proponują traktować krasowe zbiorniki wód podziemnych Ford i Williams (1989). Twierdzą oni, że wodonośne masywy skrasowiałe traktować należy raczej jako „szarą skrzynkę” (*gray box*). Nie należy rezygnować z adnych dostępnych informacji o wewnętrznej strukturze masywu, gdy mogą one być pomocne w wyjaśnieniu warunków kręcenia wód podziemnych (Motyka, 1998).

CHARAKTERYSTYKA ELEMENTÓW SIECI HYDRAULICZNEJ W WAPIENIACH ZR BU ZAKRZÓWKA

Model porowatości sieci hydraulicznej w wapieniach jurajskich budujących zbiorowiska w Zakrzówce oparty został na modelu zaproponowanym przez Motyka (1989). Ogólnym założeniem tego modelu jest, że sieć hydrauliczna w skałach węglinowych powstała w efekcie nałożenia na siebie trzech współzależnych rodzajów: porowego, szczelinowego i krasowego. Granice pomiędzy wymienionymi rodzajami są umowne i zależą od przyjętego kryterium ich wydzielenia. Głównymi cechami charakteryzującymi poszczególne rodzaje przewodności i pojemności hydraulicznej. Miarami wymienionych cech są: współczynnik porowatości otwartej, współczynnik filtracji i współczynnik zasobności. Wartości tych współczynników mogą się zmieniać w czasie. W wyniku oddziaływań chemicznych i mechanicznych między wodą i skałami budującymi warstwy wodonośne zmienia się geometria sieci hydraulicznej.

Przestrzeń porowa

Termin „porowatość” w ogólnym rozumieniu obejmuje ogólną pustkę występującą w skale (np. Radomski, Unrug, 1977). Takie określenie porowatości nie jest jednak wystarczająco precyzyjne przy opisie sieci hydraulicznej utworów węglinowych. W niniejszej pracy przyjęto geometryczno-objętościowe kryterium wydzielenia pustek różnego typu. Zgodnie z tym kryterium, za Choquette, Pray (1970), jako „pory” potraktowano ogólną pustkę występującą w próbce skały o niewielkiej objętości, rzędu kilkudziesięciu centymetrów sześciennych. Postępowanie takie podyktowane zostało względami praktycznymi — mimo iż w rzeczywistości zastosowanych metod badawczych. O właściwościach hydrogeologicznych skały nie decyduje porowatość całkowita, lecz porowatość otwarta, czyli tylko te pustki, które są ze sobą połączone i dostępne dla wody.

Próbki skał do oznaczenia porowatości pobrano na obszarze zbiorowiska w latach 1990–1992. Przebadano łącznie 418 próbek wapieni z różnych ławic. Miejscami poboru były odsłonięcia wapieni w zachodniej i północnej części zbiorowiska oraz ciany kamieniołomu zarówno pod, jak i nad strefą występowania wycieków. Oznaczenie wykonano metodą opisaną przez Kleczkowskiego i Mularza (1964). Różnicą polegała na zastosowaniu wody, a nie nafty, jako medium nasycającego próbkę. Próbkę skalną wysuszono w temperaturze 105–110°C (do stanu powietrzno suchego) i ważyli ją. Następnie próbkę nasycano w komorze próbniczej wodą destylowaną i ważyli ją ponownie, w powietrzu i w wodzie.

Współczynnik porowatości otwartej (p_o) obliczono ze wzoru:

$$p_o = \frac{G_p - G_s}{G_p - G_w}$$

gdzie:

- G_p — ciężar próbki nasyczonej wodą w powietrzu,
- G_s — ciężar próbki wysuszonej w temperaturze 105–110°C,
- G_w — ciężar próbki nasyczonej wodą w wodzie.

Wartości współczynnika porowatości otwartej zmieniają się w szerokim zakresie, od 0,0066 do 0,167. Średnia arytmetyczna wynosi $p_{o, r} = 0,0726$, a odchylenie standardowe $s = 0,0408$ (Mo-

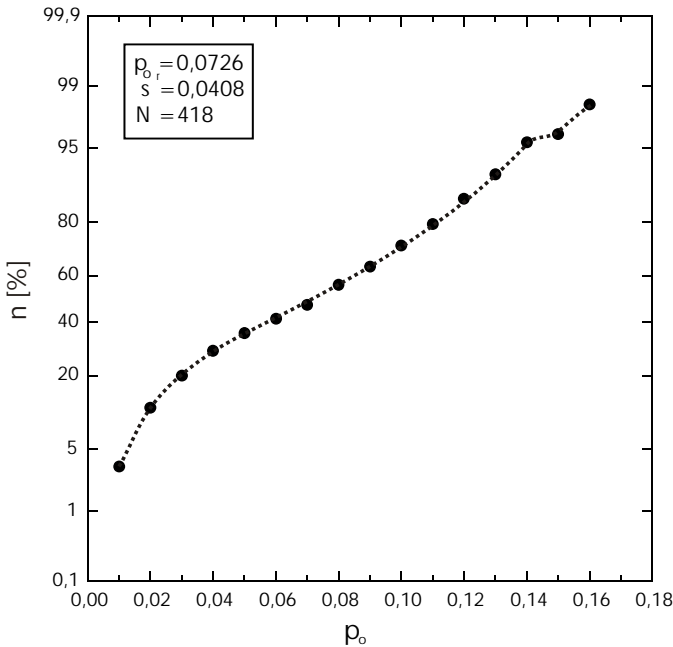


Fig. 8. Krzywa kumulacyjna rozkładu porowatości otwartej (p_o) wapieni jurajskich zrębu Zakrzówka; N — ilość próbek, s — odchylenie standardowe, n — częstość kumulowana

Distribution of open porosity (p_o) for the Jurassic limestones, the Zakrzówek horst area; N — number of samples, s — standard deviation, n — cumulative frequency

tyka, Postawa, 1998). Graficzny obraz rozkładu porowatości przedstawia krzywa kumulacyjna (fig. 8). Rozpatrując rozkład porowatości wapieni w profilu pionowym stwierdzono nieco wyższe współczynniki porowatości w próbkach pobranych z ławic powyżej strefy wycieków. Wynosiły one 0,05–0,167. Najniższe porowatości, rzędu 0,007–0,01 wykazywały próbki wapieni pobrane z warstw leżących poniżej strefy wycieków. Wskazanie prawidłowości w rozkładzie porowatości skał zrębu Zakrzówka w planie poziomym jest znacznie trudniejsze. Można jednak stwierdzić, że najwyższe współczynniki porowatości (około 0,16) wykazywały próbki z północno-wschodniej części zrębu, zaś najniższe w części północno-zachodniej.

Szczeliny

Szczeliny stanowią system pustek zorientowanych w przestrzeni i należących do przestrzeni porów. Biorąc pod uwagę kryterium geometryczne, szczelina jest taką pustką, której dwa wymiary są znacznie większe niż trzeci (rozwartość szczeliny). Szczeliny ograniczają dwie powierzchnie (płaszczyzny) w przybliżeniu równoległe do siebie. Pomiar biegu i upadu pozwala na scharakteryzowanie położenia sieci szczelin w przestrzeni. Definicji szczeliny odpowiadają zarówno spkania ciosowe, jak i oddzielności (fugim) dylawicowe. Jedne i drugie stanowią istotne elementy sieci hydraulicznej w wapieniach zrębu Zakrzówka.

W celu ustalenia kierunków spkania ciosowych, w kamieniołomie „Zakrzówek” wykonano 232 pomiary azymutów kierunków zapadania i kątów upadu płaszczyzn spkania. Na ich podstawie sporządzono, zgodnie z metodą podaną przez Niecia (1982), diagram konturowy spkania (fig. 9).

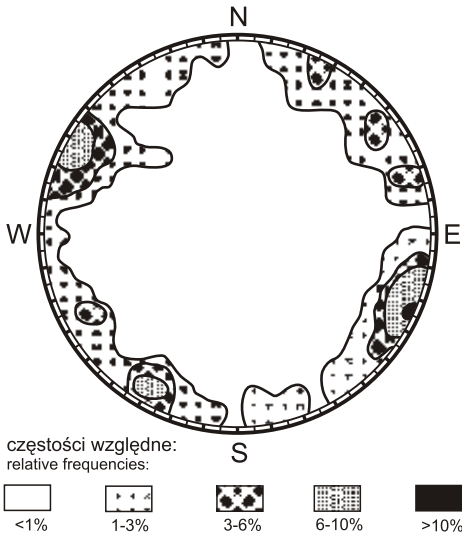


Fig. 9. Diagram konturowy sp kania wapieni jurajskich zrbu Zakrzówka

Diagram of fissures in Jurassic limestones of Zakrzówek horst

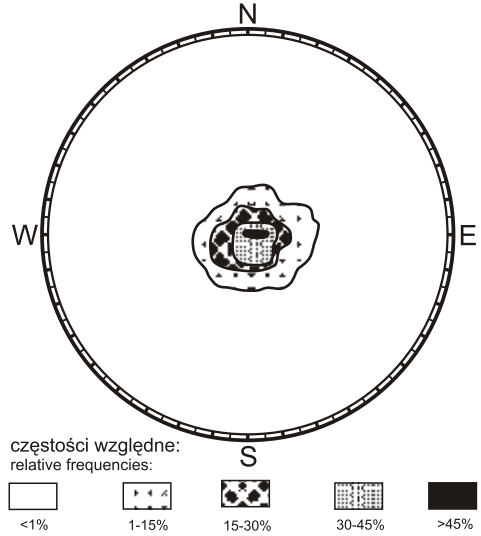


Fig. 10. Diagram konturowy elementów uławicenia wapieni zrbu Zakrzówka

Diagram of bedding planes in Jurassic limestones of Zakrzówek horst

Dominuj sp kania o kierunku około $45-50^\circ$ (NE-SW). Nieco mniej wyra nie zaznacza si system sp kania o kierunku NW-SE. Potwierdza to obserwacje Gradzi skiego (1962, 1972) o istnieniu dwóch zasadniczych systemów sp kania równoległych przecinaj cych si pod k tem zbli onym do prostego. W obydwu systemach płaszczyzny sp kania s pionowe lub prawie pionowe (o upadzie $70-80^\circ$).

Oddzielno ci mi dżyławicowe s w a nym elementem sieci hydraulicznej wapieni zrbu Zakrzówka. Stanowi one strefy o przepuszczalno ci znacznie wi kszej ni same warstwy wapieni. Potwierdzaj to wycieki o du ej wydajno ci, wypływaj ce wła nie z fug mi dżyławicowych.

Pomiary parametrów zalegania warstw wykonano w kilkunastu odsoni ciach. Na podstawie 352 wykonanych pomiarów sporz dzono diagram konturowy elementów uławicenia (fig. 10).

Warstwy wapieni zalegaj prawie poziomo. Generalny k t zapadania wynosi $5-7^\circ$ w kierunku wschodnim, sporadycznie si ga mo e do 26° .

Formy krasowe

Naturaln sie hydrauliczn wapieni zrbu Zakrzówka uzupełniaj ró nego rodzaju formy krasowe. Nale do nich kanały anastomotyczne, jamki, kawerny, jaskinie oraz obszerne studnie i lejki krasowe wypełnione osadami piaszczysto-ilastymi.

Obserwowane w wapieniach kanały krasowe rozwin ły si na fugach mi dżyławicowych. W przekroju poprzecznym maj zarys półkolisty, z wypukło ci zwrócon ku górze. Ich wysoko si ga od kilkunastu do kilkudziesi ciu centymetrów. S to formy o charakterze kanałów ana-

Fig. 11. Kanały anastomotyczne w wapieniach jurajskich zrębu Zakrzówka

Anastomoses in Jurassic limestones of Zakrzówek horst



stomatycznych. Występują szczególnie licznie w północnej części zrębu, gdzie można je obserwować w starszej części kamieniołomu, zwanej przez Gradzińskiego (1962, 1972) „łomem na Kapelance” (fig. 11).

Na obszarze zrębu odkryto 9 jaskiń o zróżnicowanych rozmiarach, od małych kavern o rozmiarach poprzecznych rzędu kilkunastu centymetrów do dużych jaskiń o złożonym układzie korytarzy i sal. Jaskinie zostały zbadane przez speleologów Krakowskiego Klubu Speleologicznego. Największą z nich i najbardziej znaną jest Jaskinia Twardowskiego (Szelerewicz, Górny, 1986). Jaskinie rozwinęły się w różny sposób na sieci szczelin i fug miedzylawicowych. Przykładem jaskini powstałej na pojedynczej szczelinie jest jaskinia Musza (fig. 12 A). Odmienne, na systemie krzyżujących się spęknięć, rozwinęła się jaskinia Koguta (fig. 12 B). W celu ustalenia orientacji przestrzennej form krasowych zrębu Zakrzówka wykonano 50 pomiarów biegu korytarzy jaskiń i kavern. Główne kierunki są generalnie zgodne z opisanymi w tej pracy kierunkami spęknięć. Dominują

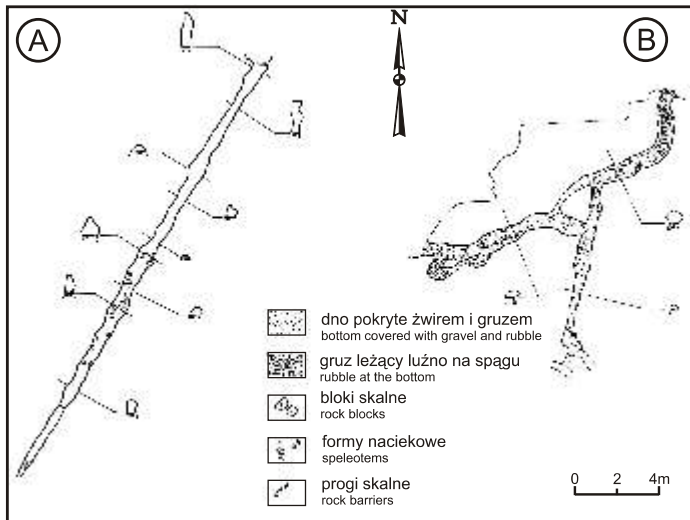


Fig. 12. Wybrane jaskinie zrębu Zakrzówka; A — jaskinia Musza, B — jaskinia Koguta

Selected caves of the Zakrzówek horst; A — Musza cave, B — Koguta cave

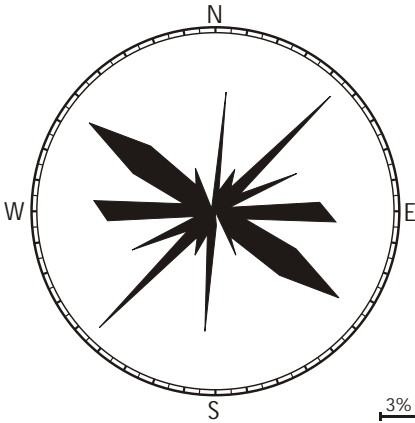


Fig. 13. Diagram rozetowy kierunków kawern i głównych korytarzy jaski zrbu Zakrzówka

Rose diagram of cavern and main conduits of the Zakrzówek horst caves

kierunki NW–SE i NE–SW. Mniejszy rol odgrywaj kierunki W–E i NNE–SSW, charakterystyczne dla niewielkich form krasowych typu kawern i jamek (fig. 13).

W badanych wapieniach wystpuj równie wypelnione formy krasowe w postaci lejków i studni. W północno-wschodniej czci kamieniołomu mo na zaobserwowa pozostało ci takiej studni, za w czci południowej niewielki lej krasowy, którego wypelnienie stanowi osady ilasto-piaszczyste, barwy zielonkawej. Prawdopodobny wiek tych osadów ocenia si na miocen (Gradzi ski, 1962).

POTENCJALNE SKŁADOWE DOPIYWU WÓD DO KAMIENIOŁOMU „ZAKRZÓWEK”

Wielokrotnie podejmowano próby wyjania pochodzenia wód dopływaj cych do kamieniołomu (m.in.: Haładus i in., 1990; Kleczkowski, Wojnar, 1985; Kulma i in., 1991; Motyka i in., 1993, 1994a, 1994b; Motyka, Postawa, 1995, 1997, 1998, 2000).

Jako główne ródoła dopływu wymienia si :

- bezpo rednie zasilanie opadami atmosferycznymi przez otwart powierzchni kamieniołomu,
- infiltracj opadów atmosferycznych na obszarze zrbu Zakrzówka,
- dopływ boczny z s siednich struktur zrbowych w strefach gł bokich kontaktów hydraulicznych,
- ascenzj solanek z gł bszego podło a,
- infiltracj wód z Wisły.

Wyra any przez licznych autorów pogl d o całkowitej izolacji hydraulicznej poszczególnych zrbów tektonicznych rejonu Krakowa przez ilaste osady miocenu umo liwia do dokładne okre lenie obszaru zasilania zrbu Zakrzówka. Izoluj c rol uskoków ograniczaj cych zrbu jurajskie okolic Krakowa potwierdzaj na przykład obserwacje Wo niaka (1970). Zwraca on uwag na fakt, e zwierciadło wody w otworach zlokalizowanych w stosunkowo niewielkiej odległoci od siebie, w s siednich blokach tektonicznych, układa si na rz dnych znacznie si ró nicznych. Ró nic tych nie mo na wytłumaczy inaczej jak istnieniem bariery utrudniaj cej kontakty hydrauliczne pomi dzy zrbami i przepływ wód podziemnych.

Okre lenie granic obszaru zasilania pozwala na dokonanie prostych oblicze bilansowych. Kamieniołom „Zakrzówek” działa jak swego rodzaju wielka studnia. Zasilanie wodami opadowymi odbywa si na obszarze wychodni wapieni jurajskich odsłaniaj cych si bezpo rednio na powierzchni terenu lub pod pokryw przepuszczalnych utworów czwartorz dowych i poprzez otwart powierzchni wyrobisk. Wielko obszaru zasilania oszacowa mo na z mapy geologicznej (fig. 2)

na około 1,5 km². Przy założeniu wskaźnika infiltracji efektywnej w wysokości 50%, przy średniej rocznej sumie opadów wynoszącej w latach 1990–1992 około 600 mm (596 mm według danych IMGW), uzyskamy dopływ z zasobów dynamicznych w wysokości zaledwie 51,4 m³/h. Rzeczywisty dopływ do odkrywki był w tym czasie ponad dwukrotnie wyższy i wyniósł 135 m³/h. Nawet przy założeniu (absurdalnie wysokiego) wskaźnika infiltracji równego 100% wartość dopływu z zasobów dynamicznych wyniesie zaledwie około 103 m³/h. Widząc tego wyraźnie, że zasilanie opadowe nie może być jedynym źródłem dopływu wód do kamieniołomu.

Biorąc pod uwagę znaczny różnic między różnymi zwiernicadłami wody w kamieniołomie i w Wiśle (25 m), przy stosunkowo niewielkiej odległości północno-zachodniego narożnika odkrywki od koryta rzeki (600–700 m), najbardziej prawdopodobnymi źródłami dopływających wód wydają się być opady i filtracja brzegowa wody z Wisły. Wyerodowana w łańcuchach mioceńskich dolina tej rzeki wypełniona jest przepuszczalnymi utworami piaszczysto-wiłowymi. Na wielu odcinkach może być szczególnie przy sprzyjającym układzie hydrodynamicznym, zasila jurajski poziom wodonośny (Mietuski, 1968).

Ewentualny ascenzyjny dopływ wód z głębszego podłoża jest wątpliwy, a w każdym razie jego udział w ogólnym dopływie, choć trudny do oszacowania, wydaje się być mały. Współczesny wiek wód z wycieków potwierdzają także wyniki badań składu izotopowego (Zuber, Grabczak, 1991). Mało prawdopodobne jest również, aby dopływ boczny z siedlisk struktur zrębnych odgrywał jak znaczącą rolę. Przepływ wody w kierunku prostopadłym do płaszczyzny uskokowej jest bowiem zwykle poważnie utrudniony.

Skład chemiczny wód podziemnych zrębu Zakrzówka formowany jest zatem najprawdopodobniej na drodze mieszania wód infiltrujących z Wisły z wodami opadowymi. Wysoko zmineralizowane i zanieczyszczone wody z Wisły są rozcieńczone przez wody opadowe. Przedstawione w następujących rozdziałach rozważania prowadzi do zweryfikowania tego modelu hydrogeologicznego.

Ustalenie pochodzenia wód dopływających do kamieniołomu „Zakrzówek” ma istotne znaczenie w związku z planami zagospodarowania odkrywki i terenów przyległych po zakończeniu wydobycia wapieni. Przewiduje się, że na obszarze zrębu Zakrzówka powstanie park krajobrazowy i ośrodek rekreacyjny z kąpieliskiem. Wyjaśnienie źródeł dopływu daje bowiem podstawy do przewidywania zmian jakości wody w powstałym zalewie i jego przydatności do wspomnianych celów.

CHARAKTERYSTYKA SKŁADU CHEMICZNEGO WÓD WISŁY

Skład chemiczny wód Wisły był wielokrotnie omawiany przez licznych autorów. Opisowali go między innymi: Dynowski (1974), Rogoziński i in. (1987), Fiszer i in. (1988), Gajowiec i Rózkowski (1988), Kamiński i Wróbel (1991), Kułakowski (1994), Dojlido i Woyciechowska (1994).

Woda w Wiśle jest od wielu lat silnie zanieczyszczona substancjami mineralnymi i organicznymi. Proces obniżenia jej jakości znacznie nasilił się po drugiej wojnie światowej. Stopień degradacji jakości wód stawia Wisłę w grupie rzek pozaklasowych (tab. 1). Woda z Wisły nie nadaje się jako surowiec do produkcji wody pitnej (Górka, Małecki, 1994). Stanowi też środowisko agresywne w stosunku do konstrukcji obiektów hydrotechnicznych (Litewka, 1994).

Główną przyczyną zanieczyszczenia Wisły są zrzuty solanek pompowanych z kopalni Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Najbardziej zmineralizowane solanki występujące w GZW mają mineralizację ogólną przekraczającą 370 g/dm³ (Rózkowski, Rudzińska-Zapanik, 1983). Mineralizacja ogólna kopalnianych wód zbiorczych odprowadzanych bezpośrednio do cieków powierzchniowych sięga 102 g/dm³ (Gajowiec, Rózkowski, 1988). W latach 1989–1994 średni

Tabela 1

Zestawienie wybranych wskaźników jako ci wód Wisły z wartościami dopuszczanymi przez normy
 Comparison of selected quality indexes of Wistula River with Polish water quality standards

Wskaźnik	Wisła (wartość r. w latach 1990–1993)	Wartości dopuszczalne	
		V klasa jako ci wód powierzchniowych *	wody pitne**
substancje rozpuszczone [mg/dm ³]	2725	1200	–
twardość [mg CaCO ₃ /dm ³]	565	–	500
chlorki [mg Cl/dm ³]	1068	400	250
siarczany [mg SO ₄ /dm ³]	235	300	250
sód [mg Na/dm ³]	733	–	200

* Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 11.02.2004 r.

** Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dn. 19.11.2002 r.

ładunek chlorków w Wiśle powyżej Krakowa, określony na podstawie monitoringu prowadzonego przez IMGW, wynosił 5598,9 t/d (Krokowski i in., 1994). Przytoczone liczby jasno wskazują, jak poważnym problemem jest zanieczyszczenie rzeki Wisły, szczególnie w jej górnym biegu.

Dla potrzeb niniejszej pracy wykorzystano wyniki analiz próbek wody pobieranych z Wisły, w latach 1990–1993, uzupełnione danymi literaturowymi. Woda w łanie prezentowała w tym okresie typ chemiczny Cl–Na (określenie typu zgodnie ze sposobem podanym przez Kleczkowski, 1979). Suma składników rozpuszczonych wynosiła 1,5–3,4 g/dm³, za odczyn wody wahał się w przedziale od 7,1 do 7,8 jednostki pH (tab. 2). Twardość ogólna sięgała od 8,4 do 15 mval/dm³ tj. 420–750 mg CaCO₃/dm³. Były to wody, zgodnie z klasyfikacją podaną przez Pazdrę (1983), wody twarde i bardzo twarde.

Skład chemiczny wody w łaniej, zapisany przy pomocy formuły Kurlowa, zgodnie z zasadami podanymi przez Macioszczyk (1987), przedstawiał się następująco:

$$M^{1,5-3,4} \frac{Cl^{74-88} SO_4^{8-18} HCO_3^{3-9}}{Na^{66-77} Ca^{13-18} Mg^{10-15} K^{1-2}}$$

Widoczne, że jon chlorkowy był dominującym anionem. Siarczany odgrywały znacznie mniejszą rolę, zaś udział wodorotlenków nie przekraczał 10% mval. Wśród kationów dominował sód. Wapń i magnez występowały w zmiennych proporcjach.

Obok jonów głównych analizy chemiczne wykazały obecność w próbkach wody z Wisły metali ciężkich: chromu w ilości 0,006–0,009 mg/dm³, kadmu w stężeniu 0,0046–0,013 mg/dm³, oraz pewne ilości cynku i ołowiu, odpowiednio: 0,065–0,190 mg/dm³ i 0,004–0,016 mg/dm³. Ponadto stwierdzono obecność miedzi w ilości 0,005–0,020 mg/dm³, niklu 0,018–0,046 mg/dm³ i rtęci 0,0004–0,0008 mg/dm³ (fig. 14).

Analizy rozszerzone próbek wody pobranych 24.06.93 r. pozwoliły stwierdzić, że obok solanek zrzucanych do Wisły na obszarze GZW, poważnymi przyczynami skażenia rzeki są zrzuty

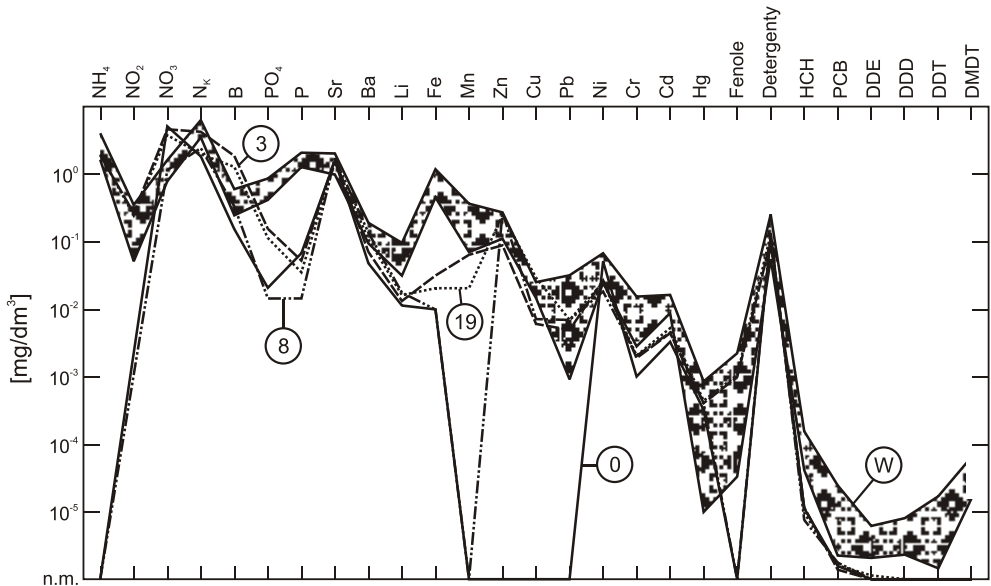


Fig. 14. Stężenia składników podziemnych i mikrośladników w próbkach wód z wybranych wycieków w kamieniołomie „Zakrzówek” (0, 3, 8, 19) i Wisły (W); obszar zakreskowany reprezentuje średnie

zawartości poszczególnych składników w Wiśle ± odchylenie standardowe (lata 1990–1993)

Microelements content in selected outflows of the “Zakrzówek” quarry (no. 0, 3, 8, 19) and in the Vistula river (W); hatched area — average contents in the Vistula River ± standard deviation (1990–1993 period)

cieków przemysłowych i bytowych, a także ścieków pochodzenia rolniczego (np. spływy z nawożonych pól). Woda wielkana zawierała fosforany (0,082–0,760 mg/dm³) oraz azot we wszystkich trzech podstawowych formach mineralnych (NH₄⁺, NO₃⁻, NO₂⁻) i azot organiczny. Dominującą formą mineralną występowania azotu był azot amonowy, którego stężenia w omawianym okresie wynosiły 2,35–3,3 mg N–NH₄/dm³. W wodzie wielkaniej stwierdzono także występowanie fenoli lotnych w stężeniu 0,002 mg/dm³ oraz detergentów anionowych (0,215 mg/dm³) i pestycydów: HCH, DDE, DDD, DDT, DMDT, PCB (fig. 14).

OPADY ATMOSFERYCZNE

Skład chemiczny opadów atmosferycznych w rejonie Krakowa omówiony został szczegółowo przez Turzańskiego (1991). Prowadził on monitoring opadów południowej Polski w latach 1987–1989. Wyniki badań Turzańskiego uzupełniono obserwacjami autorów prowadzonymi w latach 1990–1993 i pomiarami opadów dziennych prowadzonymi przez IMGW w Krakowie. Niezwykle trudne jest podanie miarodajnego wyniku badań składu chemicznego opadów. Zmienia się on bowiem bardzo znacznie w zależności od lokalizacji punktu pomiarowego (co jest oczywiste), ale także w czasie trwania ciągłych, dłuższych opadów (Małecka, 1991; Turzański, 1991).

Dodatkowymi czynnikami, które mogły wpłynąć na uzyskane wyniki są konstrukcja urządzenia gromadzącego opady (deszczomierz), materiał, z którego zostało ono wykonane, a także sposób gromadzenia opadów (cykl dzienny, miesięczny lub inny).

Odczyn pH wód opadowych w Krakowie zmieniał się w szerokim zakresie od 4,81–7,42. Skład chemiczny opadów zapisany przy pomocy formuły Kurlowa przedstawiał się w latach 1987–1993 następująco:

$$M^{0,02-0,09} \frac{SO_4^{62-72} Cl^{11-25} HCO_3^{11-29}}{Ca^{58-74} Na^{6-36} Mg^{3-21} K^{3-5}}$$

Oprócz jonów głównych w opadach stwierdzono występowanie jonów azotanowych i amonowych oraz metali: miedzi — 0,010–0,086 mg/dm³, manganu — 0,013–0,060 mg/dm³, cynku — 0,002–0,214 mg/dm³, ołowiu — 0,009–0,049 mg/dm³ a kadmu — 0,0005–0,005 mg/dm³. Ponadto wykryto pewne ilości niklu (do 0,012 mg/dm³) oraz tlenki glinu, cynku, strontu i baru.

Z uwagi na znikomą ilość, w porównaniu z wodami Wisły i wodami podziemnymi występującymi w utworach jurajskich na obszarze Krakowa, mineralizacja ogólna wód opadowych, wiskazność w formowaniu składu chemicznego wód zrzecznych Zakrzówka wydaje się odgrywać istotną rolę w składzie chemicznym opadów. Wartości opadów dziennych zmierzone w stacji IMGW Kraków-Balice przedstawiono na fig. 15.

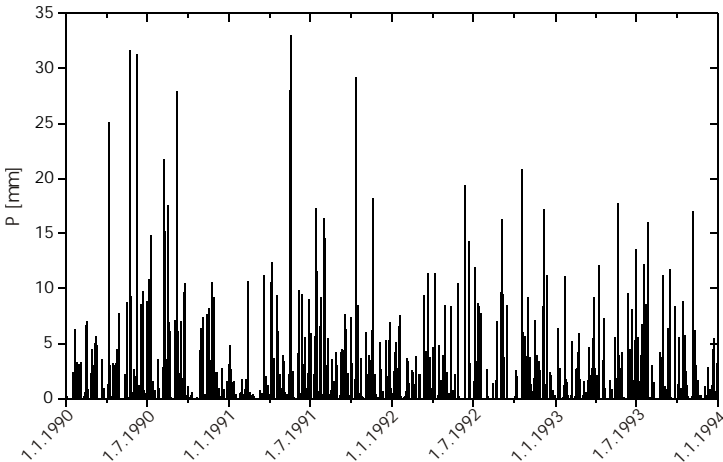


Fig. 15. Sumy dzienne opadów atmosferycznych; stacja IMGW Kraków-Balice: 1990–1994

Daily precipitations. Kraków-Balice gauging station; according to Institute of Meteorology and Water Management: 1990–1994

WODY PODZIEMNE W UTWORACH JURAJSKICH NA TERENIE KRAKOWA

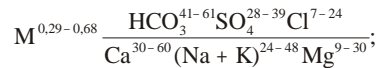
Jak wcześnie wspomniano, dopływ wód z siedlonych struktur zrzebowych, jest jednym z hipotetycznych źródeł zasilania zrzebowych Zakrzówka. Skład chemiczny typowych wód podziemnych występujących na obszarach jurajskich struktur zrzebowych na obszarze Krakowa jest zrozniczony. Potraktowany może być jako szersze tło do rozwoju hydrochemicznych i stanowi podstawę do

uznania składu chemicznego wód zr bu Zakrzówka, przynajmniej w niektórych z badanych punktów, jako anomalii spowodowanych działalnością człowieka.

Skład chemiczny wód podziemnych występujących w utworach jurajskich Krakowa był badany i opisywany przez licznych autorów. Opisywali go między innymi: Kleczkowski (1967a, b, 1989), Woźniak (1970), Myszka (1992), Hejmanowski (1988), Kleczkowski i Myszka (1989), Kleczkowski i in. (1994).

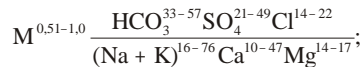
Generalizując, za wymienionymi autorami, wyróżniono na trzy zasadnicze typy wód związanych z górnourajskimi utworami okolic Krakowa:

typ I — wody o mineralizacji ogólnej do 1 g/dm³ związane ze szczelinowatymi i skrasowiałymi wapieniami, tworzącymi wydzielone strefy wód infiltracyjnych o intensywnym drenażu i zasilaniu. Ich odczyn pH zmienia się w niewielkim przedziale 7,2–7,8. Skład chemiczny wód zaliczonych do tego typu przedstawia zapis Kurlowa:

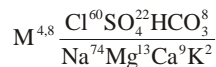


typ II — wody o mineralizacji ogólnej 1–2 g/dm³ występujące w wapieniach położonych w płytkich rowach tektonicznych przykrytych utworami miocenu i w izolowanych zrębach.

Podwyższona, w stosunku do poprzedniego typu mineralizacja, złożony skład chemiczny i duża zmienność procentowego udziału poszczególnych jonów są efektem utrudnionej wymiany i zasilania. Skład chemiczny tych wód przedstawia zapis Kurlowa:



typ III — wody o podwyższonej mineralizacji (do 5 g/dm³) występujące w spękanych wapieniach i w rowach tektonicznych, pod pokrywami łupków miocenicznych o znacznej miąższości. Wysoka, dochodząca do 5 g/dm³, mineralizacja tych wód może być wynikiem ługowania związków chemicznych w trakcie krążenia wód oraz ascencji wód głębszych w strefach uskoku i głębszego krasu. Do tego typu można na przykład zaliczyć wodę z otworu odwierconego w wapieniach jurajskich, przykrytych łupkami trzeciorzędowymi, we wschodniej części miasta Krakowa na obszarze stożka Biały. Skład chemiczny tej wody w zapisie Kurlowa jest następujący:



CHEMIZM WÓD PODZIEMNYCH ZR BU ZAKRZÓWKA

Omówienie składu chemicznego wód podziemnych zr bu Zakrzówka oparte zostało na wynikach kilku serii analiz chemicznych wód pobieranych z 25 wycieków w kamieniołomie „Zakrzówek” w latach 1989–1993. Lokalizację punktów poboru próbek wody do badań przedstawia figura 2. Występujące w tekście oznaczenia np. 19L, 19P należy rozumieć jako odnoszące się do tego samego miejsca lecz w różnych częściach strugi wody. Różne wypływy wycieków, określone w trakcie podnoszenia zwierciadła wody w kamieniołomie po zaprzestaniu odwadniania mieściły się w przedziale od 175,2 do 190,1 m n.p.m. (tab. 2).

Tabela 2

Skład chemiczny próbek wód pobranych na obszarze zrębny Zakrzówek wyrażony formułą Kurlowa

Chemical composition of water samples taken in the Zakrzówek horst area, expressed by Kurlow formula

Symbol punktu	Rzędna wypływu [m n.p.m.]	Formuła Kurlowa	pH	Typ chemiczny wody
0	182,2	$M^{0,8-1,5} \frac{Cl^{35-68} HCO_3^{18-46} SO_4^{15-34}}{Na^{29-55} Ca^{29-34} Mg^{13-17} K^{1-2}}$	7,5-8,5	Cl-HCO ₃ -SO ₄ -Na-Ca
1	183,7	$M^{0,85-0,9} \frac{Cl^{35-40} SO_4^{36-37} HCO_3^{22-29}}{Ca^{47-52} Na^{29-33} Mg^{18} K^2}$	7,6	Ca-Na-Mg-Cl-SO ₄ -CO ₃
1'		$M^{0,8-1,3} \frac{SO_4^{27-50} Cl^{25-44} HCO_3^{25-29}}{Ca^{50-60} Na^{22-34} Mg^{15-17} K^1}$	7,4	Ca-Na-SO ₄ -Cl-HCO ₃
2	175,2	$M^{1,2-1,6} \frac{Cl^{57-71} HCO_3^{9-26} SO_4^{18-20}}{Na^{55-56} Ca^{30-31} Mg^{12-13} K^{1-2}}$	7,1-7,5	Cl-HCO ₃ -SO ₄ -Na-Ca
2p		$M^{1,3} \frac{Cl SO_4 HCO_3}{Na^{34} Ca^{33} Mg^{11} K^1}$	7,4	Cl-SO ₄ -HCO ₃ -Na-Ca
3	183,5	$M^{1,3-1,6} \frac{Cl^{44-59} SO_4^{19-33} HCO_3^{14-31}}{Na^{35-49} Ca^{32-43} Mg^{17-24} K^{1-2}}$	7,2-7,6	Cl-SO ₄ -HCO ₃ -Na-Ca-Mg
4	179,3	$M^{1,1-1,3} \frac{Cl^{62-73} SO_4^{19-21} HCO_3^{8-18}}{Na^{49-58} Ca^{30-37} Mg^{11-15} K^1}$	7,8-8,0	Cl-SO ₄ -Na-Ca
5	181,3	$M^{0,4-0,6} \frac{HCO_3 SO_4 Cl}{Ca^{58-60} Na^{16-23} Mg^{18-22} K^1}$	7,9-8,1	Ca-Na-Mg-SO ₄ -HCO ₃ -Cl
6	180,0	$M^{0,4-0,6} \frac{HCO_3 SO_4 Cl}{Ca^{61-62} Mg^{18-21} Na^{16-18} K^{1-2}}$	7,8-7,9	Ca-Na-Mg-HCO ₃ -SO ₄ -Cl
7	178,8	$M^{0,6-0,7} \frac{HCO_3 SO_4 Cl}{Ca^{52-62} Na^{17-28} Mg^{19-22} K^1}$	7,7-8,3	Ca-Na-Mg-SO ₄ -HCO ₃ -Cl
8	190,1	$M^{0,5-0,8} \frac{SO_4^{21-54} HCO_3^{25-51} Cl^{22-28}}{Ca^{53-62} Na^{15-24} Mg^{18-23} K^{1-2}}$	7,6-8,6	Ca-Na-Mg-HCO ₃ -SO ₄ -Cl
9	178,6	$M^{0,6-1,1} \frac{SO_4^{28-64} HCO_3^{17-44} Cl^{18-30}}{Ca^{43-55} Mg^{22-29} Na^{21-29} K^{1-2}}$	7,7-8,7	SO ₄ -HCO ₃ -Cl-Ca-Mg-Na

c.d. tabeli 2

10	179,0	$M^{0,7-0,8} \frac{SO_4^{47-53} HCO_3^{33-39} Cl^{13-15}}{Ca^{50-54} Mg^{31-38} Na^{11-16} K^{1-2}}$	7,9	Ca-Mg-SO ₄ -HCO ₃
12	178,8	$M^{0,9-1,0} \frac{Cl^{41-45} SO_4^{26-39} HCO_3^{20-29}}{Ca^{48-49} Na^{29} Mg^{21-22} K^1}$	7,0-7,5	Ca-Na-Mg-Cl-SO ₄ -HCO ₃
13	178,2	$M^{1,4} \frac{Cl^{63-75} SO_4^{14-19} HCO_3^{11-18}}{Na^{49-58} Ca^{28-32} Mg^{13-17} K^1}$	7,4	Cl-HCO ₃ -Na-Ca
14	180,7	$M^{1,3-1,8} \frac{Cl^{65-71} HCO_3^{14-17} SO_4^{14-18}}{Na^{55-59} Ca^{26-30} Mg^{13-15} K^{1-2}}$	7,4-7,5	Cl-Na-Ca
16	178,2	$M^{1,5-2,1} \frac{Cl^{76-88} SO_4^{9-17} HCO_3^{3-11}}{Na^{53-72} Ca^{16-30} Mg^{11-16} K^1}$	7,6-7,9	Cl-Na-Ca
17	175,5	$M^{0,8-1,0} \frac{SO_4^{28-42} Cl^{32-37} HCO_3^{25-35}}{Ca^{51-68} Na^{14-32} Mg^{16-17} K^2}$	7,3-7,4	Ca-Na-Cl-SO ₄ -HCO ₃
18	182,7	$M^{0,6-1,2} \frac{SO_4^{30-38} HCO_3^{27-37} Cl^{34-35}}{Ca^{54-67} Na^{16-28} Mg^{15-16} K^2}$	7,5-7,8	Ca-Na-Cl-SO ₄ -HCO ₃
18L		$M^{1,2} \frac{HCO_3^{49} Cl^{33} SO_4^{18}}{Ca^{60} Na^{27} Mg^{12} K^2}$	n.o.	Ca-Na-HCO ₃ -Cl-SO ₄
19	179,6	$M^{1,3-1,5} \frac{Cl^{60-68} SO_4^{20-24} HCO_3^{12-16}}{Na^{41-46} Ca^{34-38} Mg^{18-19} K^{1-2}}$	7,4-7,9	Cl-SO ₄ -Na-Ca-Mg
19L		$M^{1,65} \frac{Cl^{62} HCO_3^{24} SO_4^{14}}{Na^{43} Ca^{39} Mg^{17} K^1}$	n.o.	Cl-HCO ₃ -Na-Ca
19P		$M^{1,5} \frac{Cl^{73} SO_4^{20} HCO_3^7}{Na^{47} Ca^{35} Mg^{17} K^1}$	n.o.	Cl-SO ₄ -Na-Ca
20	176,1	$M^{1,4} \frac{Cl^{83} SO_4^{12} HCO_3^5}{Na^{56} Ca^{28} Mg^{15} K^1}$	7,6	Cl-Na-Ca
21	176,1	$M^{0,8} \frac{Cl^{67} SO_4^{17} HCO_3^{15}}{Na^{44} Ca^{39} Mg^{16} K^1}$	7,4	Cl-SO ₄ -Na-Ca
S-1 *		$M^{1,6} \frac{SO_4^{41} HCO_3^{38} Cl^{21}}{Ca^{38} Mg^{33} Na^{29}}$	6,8	SO ₄ -HCO ₃ -Cl-Ca-Mg-Na
S-2 *		$M^{0,8-1,1} \frac{HCO_3^{36-49} SO_4^{33-39} Cl^{18-29}}{Ca^{45-56} Mg^{22-28} Na^{20-34} K^1}$	7,3	Ca-Mg-Na-HCO ₃ -SO ₄ -Cl

*Wyniki analiz według Kulma i in.(1991).

Analizy chemiczne wykonano w laboratorium Zakładu Hydrogeologii i Ochrony Wód Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej. Oznaczenia metali i metaloidów wykonano spektrometrem emisyjnym z plazmą wzbudzoną indukcyjnie PLASMA-40 firmy Perkin-Elmer. Badania zawartości podstawowych form mineralnych azotu (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-) przeprowadzono metodą kolorymetryczną w Instytucie Biologii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Serię analiz rozszerzonych, próbek wód pobranych dnia 24.06.93 r. wykonało laboratorium Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej w Krakowie. Dodatkowo, dla uzupełnienia obrazu, wykorzystano wyniki analiz chemicznych wód pobieranych ze studni S-2 zlokalizowanej na wschód od kamieniołomu i studni S-1 odkrywanej na południe od odkrywki.

SKŁADNIKI GŁÓWNE

Wody z wycieków w kamieniołomie „Zakrzówek” były słabo zasadowe. Ich odczyn pH wynosił od 7,0 w wycieku nr 2 do 8,7 w wycieku nr 9. Mineralizacja ogólna (TDS), rozumiana jako suma zawartości poszczególnych jonów, zawierała się w przedziale od 406 mg/dm^3 w wycieku nr 5 do 2059 mg/dm^3 w wycieku nr 16. Najwyższe mineralizacje, powyżej 1500 mg/dm^3 , wykazywały wycieki w północno-zachodnim narożniku kamieniołomu (nr: 3, 20) oraz wycieki w części wschodniej (nr: 14 i 16). Najmniej zmineralizowane (do 600 mg/dm^3) były wody z wycieków wypływających w rowkowej części wschodniej ściany kamieniołomu (nr 5 i 6). Średnia twardość ogólna wód wynosiła 9,6 mval/dm^3 , co pozwala zaliczyć je do wód twardych (Pazdro, 1983). Zakres zmienności tego parametru był jednak dość szeroki, od 4,5 mval/dm^3 w wyciekach nr: 5 i 6 do 15,5 mval/dm^3 w wycieku nr 3. Należy zaznaczyć, że ekstremalnie niską twardość ogólną stwierdzono tylko w jednej serii analiz. W pozostałych nie występowały wartości niżej niż 6,7 mval/dm^3 . Woda ze studni S-1 miała odczyn pH = 6,8, mineralizację ogólną 1580 mg/dm^3 , a twardość ogólną wód wynosiła 16,1 mval/dm^3 . Zupełnie odmienny charakter miała woda ze studni S-2. Średnia mineralizacja ogólna wynosiła 980 mg/dm^3 , twardość ogólna 10,5 mval/dm^3 a odczyn był prawie obojętny: pH = 7,3.

W tabeli 2 przedstawiono w sposób uproszczony wyniki analiz chemicznych próbek wód z wycieków w kamieniołomie oraz studni S-1 i S-2. Zastosowano wzór Kurlowa według opisu Macioszyczkovej (1987). Mineralizację ogólną wyrażono w gramach na decymetr sześcienny. Pod uwagę brano tylko te jony, których zawartość przekraczała 1% sumy milivali (anionów lub kationów). Typ chemiczny wody zapisano zgodnie z zasadami podanymi przez Kleczkowskiego (1979). Sposób ten jest modyfikacją klasyfikacji Altowskiego-Szwieca. We wzorze określającym typ wody uwzględniono jony, których średni udział wynosi powyżej 17% mval (20% \pm 3% mval). Sumę jonów, jako 100% przyjmowano oddzielnie dla kationów i anionów.

Pod względem typu chemicznego wody podziemne z rębni Zakrzówka określić można jako wody wielojonowe. Najczęściej były to wody pięciodojonowe o zmiennych proporcjach zawartości poszczególnych jonów, co sprawia, że zaliczają się do różnych typów chemicznych. Jedynie w przypadku wycieków nr 14 i 16 woda należała do typu trzyjonowych wód Cl-Na-Ca. W północno-zachodniej części kamieniołomu w wyciekach o numerach: 4, 21, 19L i 19P występowały wody czterojonowe z dominującym udziałem jonu chlorkowego (Cl-SO₄-Na-Ca i Cl-HCO₃-Na-Ca). Podobny typ chemiczny reprezentował wyciek nr 13 w północno-wschodniej części odkrywki. Można zauważyć, że wraz ze wzrostem mineralizacji ogólnej rosła rola chlorków w kształtowaniu typu chemicznego wody.

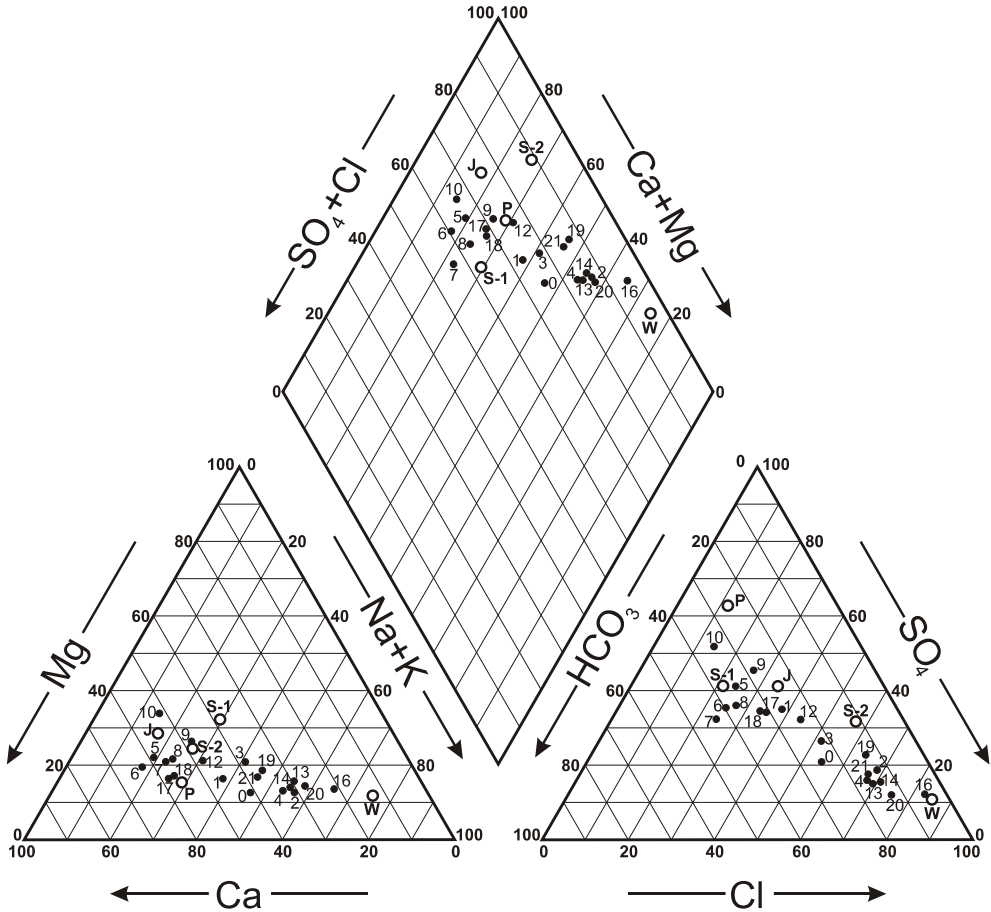
W wodach o niskiej mineralizacji (wyciek nr 9, studnia S-1) wiążące rolę odgrywały jony siarczanowe i wodorotlenkowe. Pewnie prawidłowo ci może na wskazać tak i w przypadku kationów. W wodach najwyższej zmineralizowanych dominował jon sodowy. Wraz ze zmniejszającą się mineralizacją wzrastał procentowy udział jonów wapniowych i magnezowych. Miało to miejsce szczególnie w południowej części zrębu (wycieki nr: 9, 10, studnia S-1), gdzie wody były wyraźnie „wzbogacone” w magnez kosztem sodu.

Skład chemiczny (uśredniony) wód zrębu Zakrzówka przedstawiono na diagramie Pipera (fig. 16). Pozwoliło to na łatwe wyodrębnienie grup punktów o zbliżonym charakterze chemicznym. Grupa wycieków wypływających w północnej części kamieniołomu (wycieki nr: 2, 4, 13, 14, 16) wykazuje duże podobieństwo do wody Wisły. Zdecydowanie różni się od wody wlanej wycieki w południowej części odkrywki, szczególnie za wyciek nr 10 (fig. 2). Pozostałe wody reprezentują typy przejściowe pomiędzy wodami opadowymi a wodą z Wisły. Można to wyjaśnić różnymi proporcjami mieszania zasadniczych składników dopływu, czyli wód infiltrujących z Wisły i wód opadowych, które potraktować można jako funkcję wejściową. Mieszanie odbywa się podczas przepływu wody w warstwie wodonośnej, gdzie zachodzi dodatkowa transformacja składu chemicznego. Polega ona przede wszystkim na zmianie stężeń poszczególnych składników wód, a co za tym idzie, zmianie proporcji stężeń między nimi. W stosunku do wody z Wisły następuje wzbogacenie w wapń i siarczany. W pewnym stopniu dotyczy to także magnezu oraz potasu. Zmniejszają się stężenia jonów Cl^- i Na^+ , jednak i w mniejszych proporcjach.

Przeciętny stosunek $r_{\text{Na}/\text{rCl}}$ w wodach Wisły wynosił w latach 1990–1993 około 0,84, podczas gdy w opadach około 2,84. Prawie we wszystkich wyciekach stosunek ten zawiera się w przedziale od 0,6 (wyciek 21) do 0,87 (wyciek nr 17). W wyciekach nr 1 i nr 9 stosunek ten wynosił odpowiednio 0,93 i 1,11. Średni stosunek $r_{\text{Ca}/\text{rCl}}$ w Wiśle wynosi 0,2 zaś w opadach około 5,7. Najmniejszą wartość tego ilorazu stwierdzono w wodzie z wycieku nr 16 (0,22). W miarę spadku stężenia jonu chlorkowego stosunek $r_{\text{Ca}/\text{rCl}}$ wzrasta do ponad 2,4 (wyciek nr 6), a w wycieku nr 10 do około 3,7. Oprócz infiltracji opadowej na kształtowanie stosunków $r_{\text{Na}/\text{rCl}}$ i $r_{\text{Ca}/\text{rCl}}$ wpływa także wymiana jonu Na^+ na Ca^{2+} w trakcie przepływu wody wlanej, bogatej w sód, przez wapienie jurajskie budujące zrębu Zakrzówka. Magnez zachowuje się podobnie do wapnia, tzn. generalnie rzecz biorąc, we wszystkich wyciekach stosunek $r_{\text{Mg}/\text{rCl}}$ był wyższy niż średnia wartość w wodzie z Wisły (0,16), a niższy niż w opadach (1,53). Najniższą wartość tego stosunku stwierdzono w wyciekach nr 16 i nr 19 (odpowiednio 0,15 i 0,16) oraz 2, 4 i 14 (0,19). Maksymalną wartość $r_{\text{Mg}/\text{rCl}} = 2,84$ zarejestrowano w wycieku nr 10.

Średnie stężenie siarczanów w Wiśle w latach 1990–1993 było równe 235 mg/dm^3 , a wskaźnik $r_{\text{SO}_4/\text{rCl}}$ wynosił 0,15. W opadach stosunek $r_{\text{SO}_4/\text{rCl}}$ wynosił 6,32. W wodach z wycieków w kamieniołomie stwierdzono wartości tego wskaźnika wyższe niż w Wiśle. Tylko w wycieku nr 16 był on równy 0,10, a więc praktycznie tyle samo co w Wiśle. Maksymalną wartość, równą 3,46, zanotowano w wycieku nr 10, a w zbiorniku J, którego skład chemiczny zależy tak i od wielkości parowania, stosunek $r_{\text{SO}_4/\text{rCl}}$ wynosił 4,52. W wielu wyciekach stężenie siarczanów było wyższe niż w Wiśle. Można więc wnioskować, że w trakcie przepływu wody przez skały zrębu Zakrzówka nastąpiło wzbogacenie w ten jon. Zgodnie z obecnym stanem wiedzy można wskazać trzy możliwe źródła wzbogacenia wód z wycieków w jon siarczanowy:

- wymywanie siarczanów z gleby,
- wymywanie siarczanów z osadów miocenowych z rozpoznanymi ewaporatami, wypełniającymi szczeliny oraz kawerny w wapieniach i łupkach na wapieniach płytami,
- utleniania siarczku żelaza rozproszonych w wapieniach.



- 19 punkty poboru próbek wody w kamieniołomie (numery punktów jak na fig. 2)
sampling points in quarry (numbers as on Fig. 2)
- s-1 inne punkty poboru próbek: W - Wisła, P - opady, J - sztuczny zbiornik, S-1 i S-2 - studnie
other sampling points: W - Vistula river, P - precipitations, J - artificial reservoir, S-1 and S-2 - wells

Fig. 16. Diagram trójkowy składu chemicznego próbek wód pobranych w rejonie zbiornika Zakrzówek

Triangular diagram of chemical composition of waters in the Zakrzówek horst areaquarry

SKŁADNIKI PODRZĘDNE I MIKROSKŁADNIKI

We wszystkich analizowanych wodach stwierdzono obecność strontu, boru, baru i litu. Najwyższe stężenia osiągnęły one do 2,85 mg/dm³ (wyciek nr 9). Najniższe stężenia strontu utrzymywały się w wycieku nr 4, gdzie nie przekraczało ono 0,835 mg/dm³. Bor występował w nieco mniejszych ilościach niż stront. W pobliżu północno-zachodniego narożnika kamieniołomu (wycieki

nr 3, 19, 19P) zawartość tego pierwiastka wynosiła ponad $1,5 \text{ mg/dm}^3$ (maksymalnie $1,99 \text{ mg/dm}^3$). W pozostałych częściach odkrywki wahała się w przedziale $0,3\text{--}0,4 \text{ mg/dm}^3$. Najniższe stężenia boru wykazywały wody z wycieków w środkowej części zachodniej ciany kamieniołomu, nr 5 i 6 (odpowiednio $0,094$ i $0,099 \text{ mg/dm}^3$). Zawartość baru kształtowała się na poziomie od $0,027 \text{ mg/dm}^3$ w południowej części kamieniołomu (wyciek nr 9) do $0,252 \text{ mg/dm}^3$ w części północno-wschodniej (wyciek nr 16). Stosunkowo wysokie stężenia baru, wynoszące $0,123\text{--}0,214 \text{ mg/dm}^3$, stwierdzono także w części północno-zachodniej (wyciek nr 4). Wody podziemne zrębu Zakrzówka zawierały niewielkie ilości litu, generalnie nie przekraczające $0,03 \text{ mg/dm}^3$. Jedynie sporadycznie koncentracje tego jonu dochodziły do $0,083 \text{ mg/dm}^3$ (wyciek nr 19).

Obecność innych spośród oznaczanych metali stwierdzano tylko okresowo i nie we wszystkich opróbowywanych punktach. Najrzadziej występował w wyciekach glin. Wykryto go tylko w czterech punktach w północnej i zachodniej cianie kamieniołomu. Jego stężenia wynosiły $0,006\text{--}0,06 \text{ mg/dm}^3$. Mangan, w zmiennych stężeniach ($0,002\text{--}1,666 \text{ mg/dm}^3$), występował tylko w wodach dopływających do północnej i północno-wschodniej części odkrywki. Podobny zasięg miała strefa występowania cynku, którego koncentracje sięgały maksymalnie $0,234 \text{ mg/dm}^3$ (wyciek nr 0).

Oznaczenia zawartości podstawowych związków azotu prowadzone były sporadycznie, w sześciu wytypowanych wyciekach. Na podstawie dostępnych danych można jednak stwierdzić, że stężenia jonów NO_3^- były wyższe w wodach dopływających do południowej części kamieniołomu (wycieki nr: 7, 8, 9), wynosiły do $47,6 \text{ mg/dm}^3$. W północnej części omawianego obszaru koncentracje azotanów nie przekraczały 23 mg/dm^3 (wycieki nr: 0, 3, 19). Odmienne kształtowały się zawartości jonu amonowego. Najwyższe koncentracje NH_4^+ , wynoszące $3,4 \text{ mg/dm}^3$, stwierdzono w wycieku nr 3, podczas gdy w wyciekach nr: 7, 8 i 9 nie przekraczały one $0,7 \text{ mg/dm}^3$.

Na podstawie rozszerzonych analiz chemicznych wód pobranych z czterech wycieków o numerach: 0, 3, 8 i 19, w czerwcu 1993 roku stwierdzono, że wody dopływające do kamieniołomu zawierają substancje pochodzenia antropogenicznego uważane za skażenia (fig. 14). We wszystkich czterech wyciekach wykryto detergenty anionowe. Ich stężenie wynosiło od $0,05$ do $0,09 \text{ mg/dm}^3$. W wodzie z wycieku nr 3 wykryto fenole lotne w ilości $0,001 \text{ mg/dm}^3$. Ponadto wykryto pestycydy γ -HCH (lindanu) oraz PCB. Stężenie γ -HCH zawierało się w przedziale od $0,0093$ (wyciek nr 0) do $0,0148 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$ (wyciek nr 3), a PCB od $0,0014$ (wycieki nr 3 i 8) do $0,0017 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$ (wyciek nr 0).

INTERAKCJE WODA–WARSTWA WODONOŚNA

Obserwacje poszczególnych stref wypływu wód i pojedynczych wycieków w kamieniołomie "Zakrzówek" wykazały duży zróżnicowanie wyglądu tych miejsc. W większości obserwowanych punktów zewnętrzna warstwa wapienia jest skorodowana, miękka i rozsypliwą. W pobliżu wycieków wypływających w środkowej części północnej ciany odkrywki, szczególnie w okolicy wycieków nr 1 i 17 oraz w północno-zachodnim narożniku kamieniołomu zaobserwowano rdzawe, brunatne i czarne naloty związków żelaza i manganu (fig. 17).

W odległości zaledwie kilkunastu metrów na wschód, w pobliżu wycieku nr 0 zaobserwowano formy naciekowe o wyglądzie stalaktytów (fig. 18). Zbudowane są one głównie z amorficznego, słabo związanego węgla wapnia wytrąconego na fragmentach roślinnych (glony, mchy, trawy). Podobne formy, choć nieco słabiej wykształcone, występowały także w południowej części odkrywki w okolicy wycieku nr 8.



Fig. 17. Rodkowa cz północnej ciany kamieniołomu „Zakrzówek”, w pobliżu wycieków nr 1 i 17

Central part of northern wall of “Zakrzówek” quarry, near outflows no. 1 and 17

Fig. 18. Formy naciekowe w północnej części kamieniołomu „Zakrzówek”

Speleothems in northern part of “Zakrzówek” quarry



W celu wyjaśnienia zjawisk zachodzących w układzie woda–warstwa wodonośna oraz pochodzenia niektórych jonów zawartych w wodach zrzębu Zakrzówka, przeprowadzono analizy stanów równowagi fizyko-chemicznej wód z poszczególnych wycieków. Obliczenia przeprowadzono z użyciem programu komputerowego WATEQ4F (Plummer i in., 1976) w wersji dla komputera klasy IBM PC (Ball i in., 1987; Ball, Nordstrom, 1991). Program ten pozwala na modelowanie termodynamicznych stanów równowagi chemicznej w wodach naturalnych. Obliczenia prowadzono z uwzględnieniem pomierzonych wartości pH, przewodności elektrolitycznej właściwej, potencjału utleniająco-redukcyjnego i temperatury oraz oznaczonych analitycznie stężeń poszczególnych jonów występujących w wodzie.

Jako miarę równowagi chemicznej postawiono siły wyliczonymi wartościami tzw. indeksów nasycenia (*SI*) zdefiniowanymi, za wymienionymi autorami, jako:

$$SI = \log \frac{IAP}{K_T}$$

gdzie:

IAP — iloczyn aktywności jonów związku trudno rozpuszczalnego w danym roztworze wodnym,
 K_T — stała równowagi dla danej reakcji rozpuszczania.

Roztwór wodny jest w równowadze z danym minerałem (fazą mineralną), jeżeli indeks nasylenia wynosi $0 \pm 5\% \log K_T$ (Deutsch i in., 1982). Jeżeli $SI > 5\% \log K_T$ roztwór jest przesycony w stosunku do danego minerału i istnieje tendencja do wytrącania się tego minerału z roztworu wodnego. Jeżeli $SI < 5\% \log K_T$ roztwór jest niedosycony i ma tendencję do rozpuszczania rozpatrywanego minerału.

Wykonane obliczenia wykazały, że wody pochodzące z punktów o numerach: 1', 3, 10, 12 i 17 były okresowo silnie przesycone w stosunku do minerałów żelaza, głównie goethytu i ferrihydroksytu, a także jarosytu i hematytu. Wyjaśnieniem to przyczyną powstania rdzawych nalotów występujących na ścianach odkrywkę w pobliżu tych punktów. Wytrącenie minerałów żelaza w miejscach wypływu wód stosunkowo łatwo można wyjaśnić związanym dostępnym tlenem i ubytkiem CO_2 . Zawarte w wodzie żelazo (głównie w formie soli żelazowych) jest w tych warunkach utleniane i wytrąca się w postaci kłaczkowatego osadu wodorotlenków. Istnieje wiele potencjalnych źródeł pochodzenia żelaza zawartego w wodach zrębu Zakrzówka. Do głównych, zaliczyć można utlenianie rozproszonych w wapieniach siarczków żelaza oraz żelaza pochodzącego z doliny Wisły. O utlenianiu siarczków wiadczą może przesylenie wód względem jarosytu. Mineral ten jest typowy dla stref utleniania siarczków, zwłaszcza pirytu i markasytu (Boleński, Manecki, 1984; Toran, 1987). Na Wisłę jako potencjalne, dodatkowe źródło żelaza wskazuje fakt, że woda w niej zawiera do $0,8 \text{ mg/dm}^3$ żelaza ogólnego. Pewne ilości żelaza mogły być łągowane z wodonośnymi utworami aluwialnymi wypełniającymi doliny Wisły.

Na figurze 19 przedstawiono zależności indeksów nasylenia wód pobieranych z wycieków w kamieniołomie, względem wybranych minerałów siarczanowych, od mineralizacji ogólnej wody. Widać wyraźnie, że badane wody są niedosycone względem gipsu, a przesycone względem barytu. Oznacza to generalną tendencję do rozpuszczania gipsu i wytrącania barytu. Przesylenie wód względem barytu nastąpić mogło stosunkowo łatwo, mimo niewielkich bezwzględnych st-

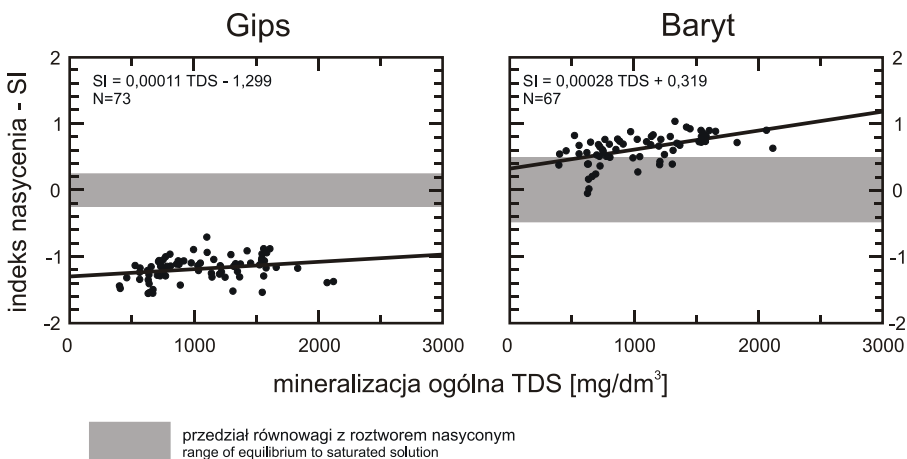


Fig. 19. Indeksy nasylenia wybranych minerałów siarczanowych

Saturation indexes of selected sulphate minerals

ę jonu barowego w badanych wodach (do $0,252 \text{ mg/dm}^3$). Przyczyną tego stanu jest bardzo niska wartość iloczynu rozpuszczalności barytu, rzędu 10^{-10} (Hem, 1970), przy równoczesnej popularności jego występowania, szczególnie w formie rozproszonej w wapieniach. Zarówno w przypadku gipsu jak i barytu zaznacza się nieznaczna, lecz statystycznie istotna, tendencja do wzrostu indeksów nasycenia wraz ze wzrostem mineralizacji ogólnej wody. Możliwość wiadczy o geogenicznym pochodzeniu jonów wchodzących w skład omawianych minerałów, choć antropogenicznego pochodzenia baru także wykluczyć nie można.

W przypadku minerałów w głównych nie występują statystycznie istotne związki korelacyjne między indeksami nasycenia i mineralizacją ogólną wód (fig. 20). Wśród analizowanych wód znajduje się w stanie bliskim równowagi zarówno z kalcytem jak i aragonitem oraz dolomitom. Szczegółowa analiza wyników obliczeń pozwoliła jednak na wykrycie pewnych prawidłowości. Najbardziej zmienność wartości indeksów nasycenia zaobserwowano w przypadku dolomitu. Przesycenie wód ze względu na Zakrzówkę względem minerałów w głównych występowało okresowo,

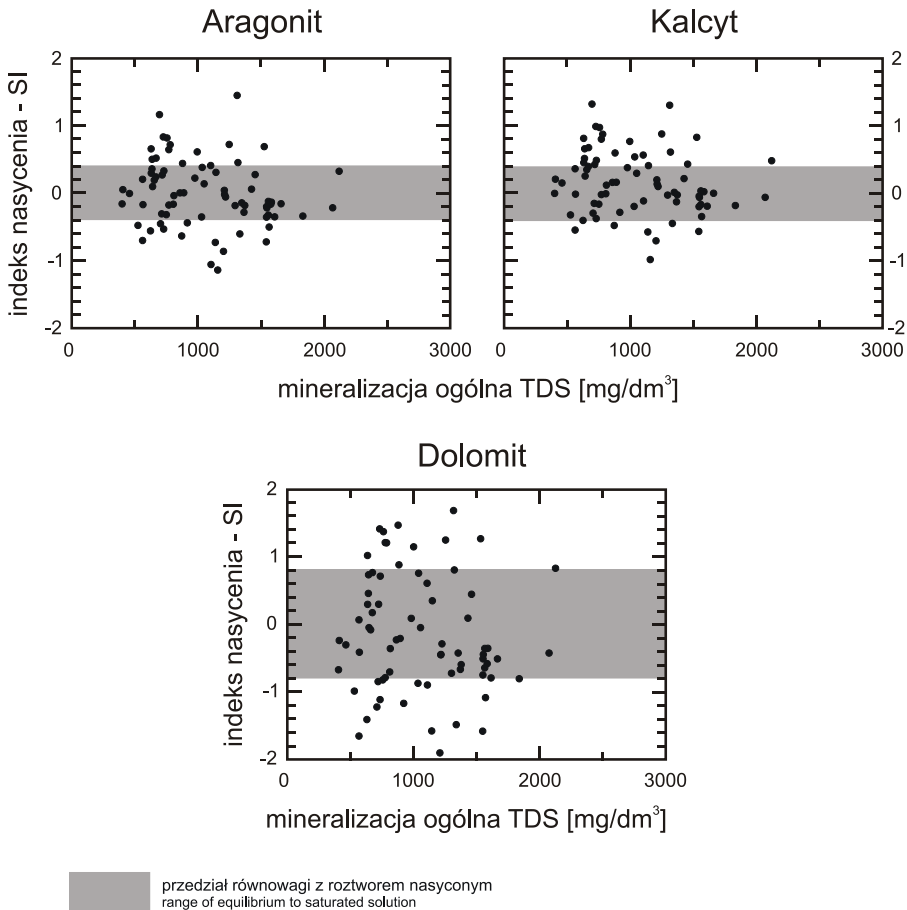


Fig. 20. Indeksy nasycenia wybranych minerałów w głównych

Saturation indexes of selected carbonate minerals

tylko w niektórych wyciekach. Należą do nich wycieki o numerach 0 i 17 w północnej części kamieniołomu i wycieki nr 7 i 8 w części południowo-zachodniej. W pobliżu tych wycieków występują powalony opisanie wcześniej formy naciekowe (fig. 18).

Zróżnicowanie stopnia nasycenia wód w gładnym wapnia, może być związane z różnym stopniem czystości chemicznej minerałów w gładnych budujących warstwach wodonośnych oraz zróżnicowaniem cech petrograficznych skał (Dreiss, 1984). Wapienie zbudowane z czystego chemicznie w gładnym wapnia łatwiej ulegają rozprowadzaniu niż minerały z domieszkami (przy jednakowej zawartości w wodzie agresywnego CO₂). Drugim czynnikiem sprzyjającym przesyleniu wody CaCO₃ jest struktura sieci hydraulicznej w wapieniach warunkująca przepływy wód, a co za tym idzie czas kontaktu wody z w gładnym warstwach wodonośnych. Przesylenie wody w gładnym wapnia nie jest jednak równoznaczne z wystąpieniem jego depozycji. Decyduje o tym ubytek gazowego CO₂ zachodzący na skutek zmiany ciśnienia parcjalnego CO₂ w momencie wypływu wody ze szczeliny kamieniołomu i absorpcji tego gazu przez rośliność. Czynnikiem niezbędnym do zainicjowania procesu depozycji CaCO₃ jest, według Jaccarda (1990), dodatkowa energia dostarczona spoza układu lub czynnik powodujący obniżenie energii aktywacji układu. Rolę czynnika inicjującego proces depozycji w gładnym wapnia mógł odegrać turbulentny ruch wody płynącej po nierównej szczeliny kamieniołomu. Z badań prowadzonych przez Buhmanna i Dreybrodta (1985a, 1985b) wynika, że charakter ruchu wody, zarówno w systemie otwartym (przy kontakcie z atmosferycznym CO₂) jak i zamkniętym (odizolowane od dostępu CO₂ kanały krasowe i szczeliny), w sposób znaczący wpływa na procesy rozprowadzania i depozycji w gładnym wapnia. W przypadku ruchu turbulentnego ilości depozycjonowanego CaCO₃ może być około dziesięciokrotnie większa niż przy laminarnym przepływie wody (przy tej samej temperaturze i ciśnieniu parcjalnym CO₂).

SKŁAD IZOTOPOWY

Określenie składu izotopowego wód może być bardzo pomocne przy rozważaniach na temat ich pochodzenia, wieku i warunków kręwienia. W badaniach hydrogeologicznych od wielu lat stosuje się między innymi metody: izotopów stabilnych, trytów oraz radiów gładnych.

Spośród wielu metod izotopowych najbardziej przydatne są metody bazujące na oznaczeniach izotopów tlenu i wodoru. Wynika to z faktu, że skład izotopowy tlenu i wodoru w czystkach wody jest znacznikiem najbardziej zachowawczym, zależnym głównie od przemian fazowych jakim podlegała woda w czasie obiegu w przyrodzie (Zuber, Grabczak, 1985). Podstawy teoretyczne i przykłady zastosowania metod izotopów trwałych zostały szeroko opisane w licznych pracach (m. in.: Gat, Gontifantini, 1981; Ferro, Poliakow, 1983), dlatego tutaj zostaną one omówione skrótowo. W przyrodzie występują trzy naturalne, trwałe izotopy tlenu: ¹⁶O, ¹⁷O, ¹⁸O i dwa trwałe izotopy wodoru: ¹H oraz ²H zwany deuterem (D) oraz izotop nietrwały — tryt ³H. Czysta czystka wody, stanowi ciężar dwóch atomów wodoru i jednego atomu tlenu, może mieć zatem masę czystek od 18 do 24. Czysta czystki wody zwykłej, o masie czystkowej 18 stanowi 99,73 % wszystkich czystek wody. Pozostałe 0,27% ma masę czystkową większą niż 18 i dlatego zwane jest wod ciężką. Określenie udziału czystek ciężkich w wodach naturalnych pozwala na określenie pochodzenia (warunków zasilania) i wieku wód. Stosuje się pomiar względny, gdy pomiar bezwzględny koncentracji deuteru i δ¹⁸O jest trudny technicznie. Wyniki pomiarów podaje się w odniesieniu do wzorca, którym jest średni skład wody oceanicznej — SMOW (*Standard Mean Ocean Water*):

$$= \frac{R_{PR} - R_{WZ}}{R_{WZ}} \times 1000 \text{ [‰]}$$

gdzie:

R_{PR} — stosunek $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ lub D/H w próbce,
 R_{WZ} — stosunek $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ lub D/H we wzorcu.

Przyjmuje się, że skład izotopowy wód oceanicznych nie uległ zasadniczym zmianom od kambru do dziś.

Metoda trytowa wykorzystuje najcięższy izotop wodoru — tryt (^3H). Jest on izotopem niestabilnym. Czas połowicznego rozpadu trytu wynosi $T_{1/2} = 12,43$ lat. Stężenie trytu podaje się w jednostkach trytowych 1TU = 1 atom ^3H na 10^{18} atomów ^1H . Tryt powstaje w sposób naturalny, w wyniku oddziaływania promieniowania kosmicznego na azot i tlen. Łącząc się z tlenem tworzy cząsteczkę wody i poprzez cykl hydrologiczny przedostaje się do wód podziemnych. Po 1952 roku pojawiło się drugie źródło trytu. Była nim „produkcja” bledca wynikiem prowadzenia prób termojądrowych. W latach 1963–1964 stężenie trytu w opadach wzrosło na półkuli północnej do kilku tysięcy TU (Zuber, 1984). Po wprowadzeniu zakazu prowadzenia prób termojądrowych w powietrzu stężenie trytu zaczęło systematycznie spadać i obecnie wynosi kilkanaście TU. Stwierdzenie obecności trytu w wodzie podziemnej daje podstawy do interpretacji jako cionej. Wody infiltrujące przed 1952 rokiem, na skutek zachodzącego rozpadu promieniotwórczego, praktycznie nie zawierają trytu. Jeżeli woda zawiera tryt, to można jednoznacznie stwierdzić, że infiltrowała mniej niż 40 lat temu. W celu dokładniejszego ustalenia „wieku wody” konieczne jest prowadzenie obserwacji kilkuletnich.

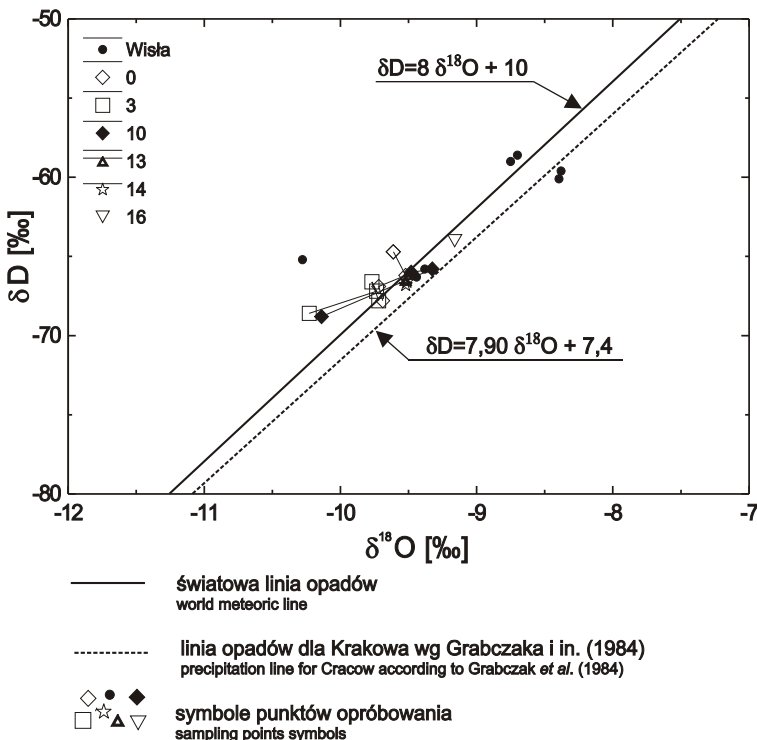


Fig. 21. Skład izotopowy wody Wisły i wód z wybranych wycieków w kamieniołomie „Zakrzówek”

Isotopic composition of Vistula River water and selected outflows to “Zakrzówek” quarry

Próbki wód do oznaczenia izotopów stabilnych pobrano z 6 wycieków w kamieniołomie i z Wisły w kilku seriach, w latach 1990–1991. Przebadano ogółem 22 próbki. Oznaczenia wykonano w laboratorium Zakładu Fizyki środowiska Wydziału Fizyki i Techniki Jądrowej AGH. Na ich podstawie sporządzono wykres zależności $\delta D = f(\delta^{18}O)$ (fig. 21).

Oznaczenia trytu wykonano dla dwóch próbek wód z wycieków w roku 1991. Stwierdzono stężenia $22,1 \pm 1,2$ TU w wycieku nr14 i $23,5 \pm 1,3$ TU w wycieku nr 16.

Skład izotopowy pobranych wód zbliżony jest do wiatowej linii opadów (fig. 21) i linii rednego składu opadów dla Krakowa, podanego przez Grabczaka i in. (1984) równaniem:

$$\delta D = (7,90 \pm 0,09) \delta^{18}O + (7,4 \pm 0,9)$$

Odstępstwa niektórych punktów od tej linii tłumaczyć można na efektem sezonowym (różny skład izotopowy wód opadowych w okresie letnim i zimowym). Zauważalne działanie efektu sezonowego wiadczy również o krótkim czasie krążenia wody w systemie.

Niewielka liczba wykonanych oznaczeń izotopów stabilnych i trytu nie pozwala na bardziej szczegółową interpretację. Można jednak stwierdzić, że wody wypływające z wycieków w kamieniołomie są wodami współczesnymi, nie mającymi kontaktu ze starszymi solankami pochodzenia ascenzyjnego.

Podobne wnioski przedstawili Zuber i Grabczak (1991). Z przeprowadzonych przez nich, w roku 1989 badań wynika, że wody z wycieków zawierały tryt w ilości 27 do 35 TU oraz $\delta^{18}O = -10,14 \pm 0,04\%$ i $\delta D = -70,4 \pm 0,4 \%$.

JON CHLORKOWY JAKO WSKAZNIK ZANIECZYSZCZENIA WÓD

W literaturze wiatowej różnie definiowane jest pojęcie „zanieczyszczenie wód podziemnych”. Za zanieczyszczenie uznaje się takie zmiany jakości wód podziemnych, które powodują degradację ich jakości (Buchan, Key, 1965; Kleczkowski, 1984; Witczak, Adamczyk, 1994). Miarą degradacji jakości wód jest przekroczenie, dopuszczalnych przez krajowe lub międzynarodowe przepisy, wskaźników zanieczyszczenia (cechy fizykochemiczne, zawartość rozpuszczonych substancji). W tym celu podany przez Wiatową Organizację Zdrowia zanieczyszczenie wód to zmiana składu lub stanu wód spowodowana bezpośrednio lub pośrednio działalnością człowieka, która czyni wody mniej przydatne do jednego lub wszystkich celów, którym mogłaby służyć w swym stanie naturalnym (Chojnacki, 1975).

Podwyższone w stosunku do tła hydrogeochemicznego stężenie jonu Cl^- może przyczynić się do przedłużenia procesu migracji zanieczyszczeń w wodach podziemnych. Jon chlorkowy nie uczestniczy w procesach utleniania i redukcji, prawie nie bierze udziału w procesach adsorpcyjno-wymywnych, w bardzo ograniczonym zakresie tworzy związki kompleksowe, jest najszybciej migrującym jodem w wodach podziemnych (Hem, 1970; Perelman, 1971; Macioszczyk, 1987). Można go wykorzystywać do oceny prężności przepływu wód podziemnych i jako element odniesienia przy porównywaniu intensywności migracji wodnej.

O wyborze jonu chlorkowego jako wskaźnika migracji zanieczyszczeń w wodach podziemnych zrębu Zakrzówka, oprócz omówionych wyżej cech, zdecydowały również względy praktyczne. Wykonanie oznaczeń zawartości jonu Cl^- w wodzie (miareczkowanie argentometryczne metodą Mohra) jest nieskomplikowane technicznie i do tanie, co przy dużej liczbie wykonywanych oznaczeń (ok. 4000) ma niebagatelne znaczenie. Wyraźne różnice pomiędzy stężeniami

chlorków w Wiśle, opadach i naturalnych wodach podziemnych pozwalają na stosunkowo łatwe wyodrębnienie stref przepływu wód zanieczyszczonych.

Rozwaga nad koncentracją jonu chlorkowego w wodach zrzębu Zakrzówka i w Wiśle dotyczy okresu od marca 1990 roku do końca grudnia 1992 roku. Próbkę wód do badania pobierano co 3–5 dni z wytypowanych wycieków w kamieniołomie oraz Wisły — na wysokości Mostu Dębickiego w Krakowie — z prawego bulwaru. Początkowo opróbowywano 11 wycieków (o nr 0–10). Później powiększono liczbę punktów tego monitoringu (fig. 2). Od stycznia 1991 roku pobierano próbki z 18 wycieków, a od października 1991 roku dodatkowo z następujących trzech wycieków. Ogółem wykonano około 3700 oznaczeń zawartości jonu chlorkowego w próbkach wód z wycieków w kamieniołomie i 255 oznaczeń w wodzie Wisły.

Stężenia jonu chlorkowego w wodach dopływających do kamieniołomu zmieniały się w bardzo szerokim przedziale. Średnie koncentracje jonu Cl^- wynosiły od $59,7 \text{ mg/dm}^3$ w wycieku nr 10 do $816,9 \text{ mg/dm}^3$ w wycieku nr 16. W wodzie zbiorczej stężenia chlorków w okresie badawczym zmieniały się od 180 do 355 mg/dm^3 .

Operowanie wartościami średnimi, wygodne przy charakterystyce ogólnej, nie daje jednak obrazu zmienności parametru. Należy wyraźnie podkreślić dwa aspekty tego zagadnienia:

- zróżnicowanie przestrzenne,
- zmienność stężeń chlorków w czasie, w poszczególnych punktach opróbowania.

TŁO CHLORKOWE WÓD PODZIEMNYCH ZRĘBU ZAKRZÓWKA

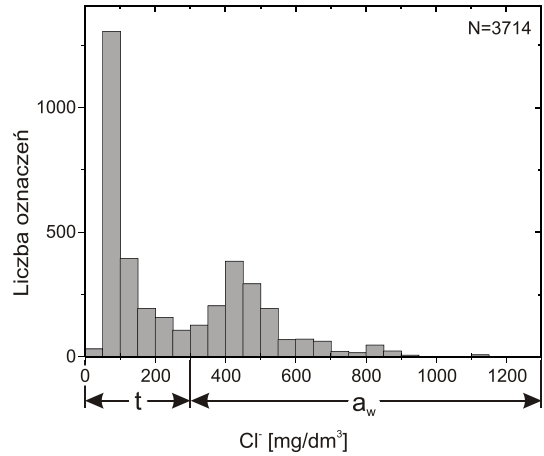
Przy rozpatrywaniu zagadnienia zanieczyszczenia wód podziemnych ważną rolę odgrywa wyznaczenie tła hydrogeochemicznego, rozumianego jako charakterystyczny dla badanego środowiska zakres występowania jednego lub wielu elementów hydrogeochemicznych (Macioszczyk, 1990). Wartości badanego parametru wyraźnie odbiegające od przyjętego tła, w górę lub w dół, określone są mianem anomalii hydrogeochemicznych. W warunkach antropopresji anomalie hydrogeochemiczne utożsamiane są z zanieczyszczeniem wód podziemnych (Witczak, Adamczyk, 1994), choć nie zawsze występowanie anomalii dodatniej jest równoznaczne z przekroczeniem wartości danego parametru dopuszczanej przez obowiązujące normy lub przepisy sanitarne. Tło hydrogeochemiczne ulega zmianie w czasie pod wpływem antropogenicznego przekształcenia chemizmu wód podziemnych (Macioszczyk, 1984, 1987).

W przypadku wód zrzębu Zakrzówka nie można wyznaczyć naturalnego tła chlorkowego, brak bowiem (a w każdym razie nie były dostępne dla autorów) wyników analiz chemicznych wód podziemnych pobranych na badanym terenie w okresie przed rozpoczęciem eksploatacji i odwadniania kamieniołomu, czyli w warunkach naturalnych. Wiadomo jedynie, że w roku 1982 wody poziomu jurajskiego zrzębu Zakrzówka zawierały $47\text{--}88,5 \text{ mg/dm}^3$ chlorków (Znańska, 1982), ale już wtedy eksploatacja prowadzona była poniżej poziomu wody w Wiśle i najprawdopodobniej stwierdzone stężenia chlorków były wyższe od naturalnego tła.

Aktualne tło chlorkowe wyznaczono metodą opisaną przez Macioszczyka (1990). Rozkład zawartości jonu chlorkowego w wodach zrzębu Zakrzówka ma charakter dwuwierzchołkowy (fig. 22). Piki występują dla stężenia 75 mg/dm^3 (rodek przedziału klasowego) i 425 mg/dm^3 . Górny granic tła chlorkowego przyjmuje to w punkcie odpowiadającym stężeniu 300 mg/dm^3 .

Fig. 22. Histogram rozkładu koncentracji jonu chlorkowego w wodach z wycieków w kamieniołomie „Zakrzówek”, w okresie 1990–1993; t — wartości w zakresie tła hydrochemicznego, a_w — wartości anomalnie wysokie

Histogram of chloride ion concentrations in water samples taken from outflows to “Zakrzówek” quarry, 1990–1993 period; t — values remaining within hydrogeochemical background, a_w — abnormally high values



ZMIANY STĘŻENIA JONU CHLORKOWEGO W WODACH WISŁY W LATACH 1990–1993

średnie stężenie chlorków w wodach Wisły w latach 1990–1993 wynosiło 1068 mg/dm³ (fig. 23). Bardzo szeroki był zakres zmienności stężenia jonu Cl⁻, od 62 do 2072 mg/dm³. Zauważyć można, że do końca pierwszego kwartału 1992 roku zawartość chlorków systematycznie malała. Po tym okresie obserwuje się generalną tendencję do wzrostu koncentracji chlorków (fig. 24). Zjawisko to nasiliło się szczególnie wyraźnie w miesiącach letnich, kiedy przepływy rzeki zmalały. Rok 1992 był rokiem szczególnie suchym. Według danych Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej roczna suma opadów pomierzona w stacji Kraków-Balice wynosiła w tym roku 518 mm, przy średniej z wielolecia 1981–1990 wynoszącej 622 mm/rok (Mały Rocznik Statystyczny, 1994).

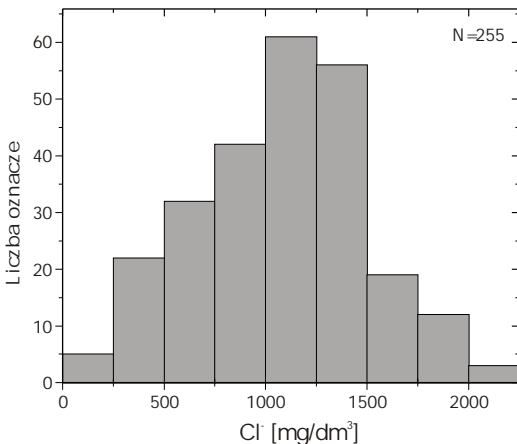


Fig. 23. Histogram rozkładu stężenia jonu chlorkowego w wodzie z Wisły w okresie 1990–1993

Histogram of chloride ion concentrations in Vistula River waters, 1990–1993 period

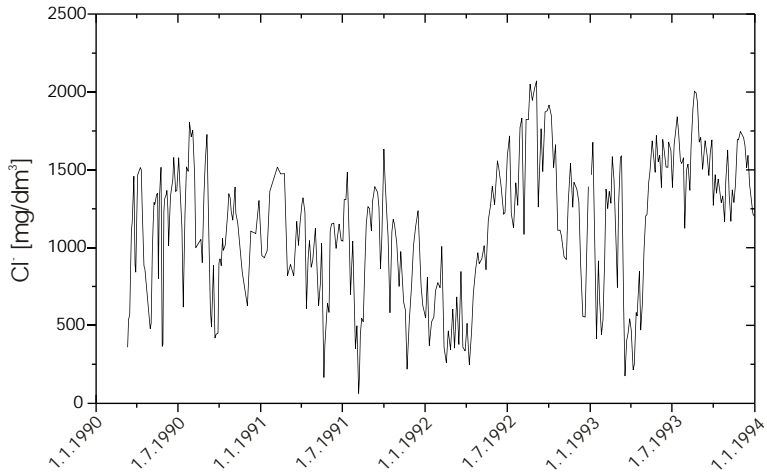


Fig. 24. Zmiany stężenia jonu chlorkowego w wodzie Wisły w przekroju Krakowa w latach 1990–1993

Variation in chloride ion concentration of Vistula River waters at Cracow area, 1990–1993 period

ZRÓDNICOWANIE PRZESTRZENNE STĘŻENIA JONU CHLORKOWEGO W WODACH ZRĘBU ZAKRZÓWKA

Przestrzenne źródlicowanie koncentracji jonu Cl^- w wyciekach w kamieniołomie „Zakrzówek” tworzyło bardzo interesujący obraz (fig. 25). W skali całej odkrywki widoczne były dwie strefy o wyraźnej różnicy zawartości tego jonu. W północnej i północno-wschodniej części odkrywki dominowały wycieki wody zawierające 200–900 mg/dm^3 chlorków. W zachodniej i południowej części kamieniołomu stężenie chlorków w wodach z wycieków wynosiło od 60 do 260 mg/dm^3 , przy czym wyższe stężenia stwierdzono w wodach wypływających w południowej części odkrywki.

Rozpatrując przestrzenne źródlicowanie koncentracji jonu chlorkowego w skali lokalnej, zauważyć można wyraźne odrębne charakterystyki tego rozkładu w północnej i północno-wschodniej części kamieniołomu w stosunku do reszty odkrywki. W tej części rozkład stężenia jonu Cl^- miał charakter mozaikowy (fig. 25). Objawiało się to znaczącymi różnicami zawartości chlorków w siedmiu wyciekach, dochodzącymi do 300%. Mozaikowy charakter rozkładu zawartości jonu Cl^- może być oznaką antropogenicznego zanieczyszczenia wód podziemnych (Macioszczyk, 1990). W przypadku zrębu Zakrzówka decydujące znaczenie wydaje się mieć jednak nie szczelinowo-krasowy charakter dróg przepływu wód w wapieniach.

Koncentracje jonu chlorkowego w wyciekach w zachodniej części odkrywki były niewielkie i bardziej wyrównane, rzędu 60–90 mg/dm^3 . W wyciekach w południowej i południowo-wschodniej części kamieniołomu oraz studni S-1 stężenia chlorków wynosiły od 100 do 260 mg/dm^3 . Przyczyną znacznego źródlicowania przestrzennego stężenia jonu Cl^- można się dopatrywać w źródlicowaniu warunków zasilania poszczególnych wycieków w kamieniołomie.

W południowej części odkrywki wycieki zasilane są głównie przez infiltrujące wody opadowe mieszające się prawdopodobnie z niewielkimi ilościami wód dopływających z siedmiu struktur

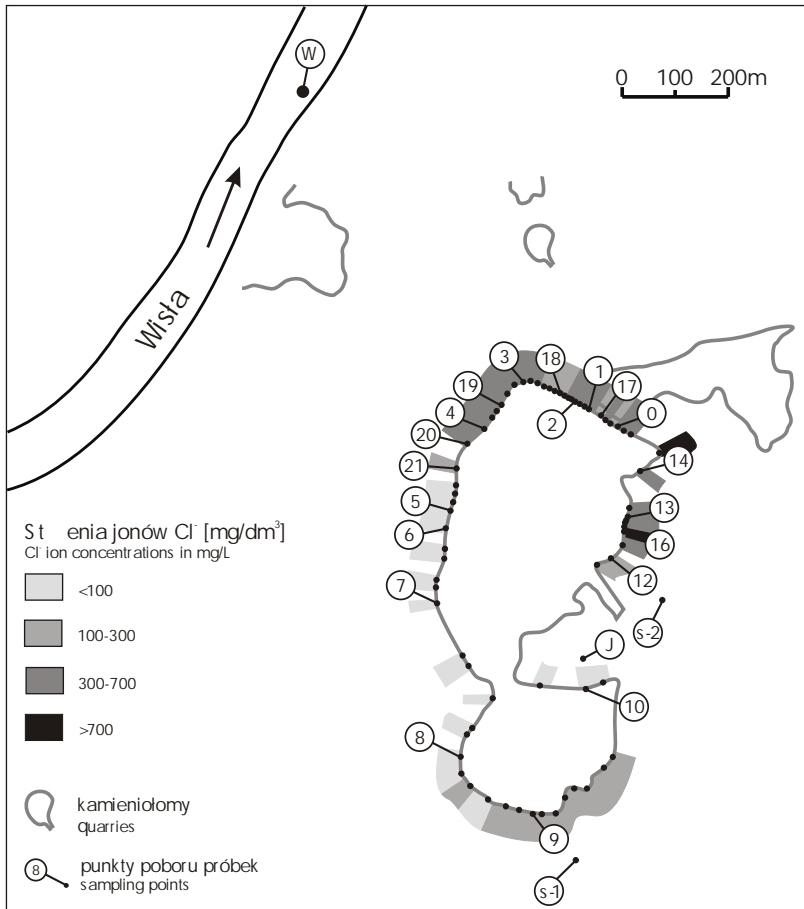


Fig. 25. Koncentracja jonu chlorkowego w wyciekach w kamieniołomie „Zakrzówek”

The chloride ion content in waters from outflows to “Zakrzówek” quarry

zrębowych. W siedztwie południowo-wschodniej części kamieniołomu wapienie jury kontaktują lateralnie z miąższymi, wodonośnymi osadami czwartorzędowymi (fig. 2) będącymi pojemnym zbiornikiem, gdzie mogą gromadzić się infiltracyjne wody opadowe, które przeważają w wyciekach w tej części kamieniołomu i zasadniczo wpływają na niską zawartość w nich jonu chlorkowego (Motyka, Postawa, 1997). W przypadku wycieku nr 9, gdzie koncentracje jonu Cl⁻ dochodzą do 155 mg/dm³, nie można wykluczyć pewnego udziału starszych solanek ascendentnych wzdłuż powierzchni uskoku dyslokacji, ograniczających zrębu Zakrzówka od południa. Bardziej prawdopodobnym źródłem pochodzenia jonu Cl⁻ wydaje się jednak by wymywanie chlorków z hałd materiału płonego zlokalizowanych na powierzchni terenu, w pobliżu południowych i południowo-wschodnich granic kamieniołomu (fig. 2). Na hałdzie tej mogły się także znajdować pewne ilości odpadów poprodukcyjnych z Krakowskich Zakładów Sodyowych „Solway” bogate w chlorki sodu i potasu.

Wycieki wypływające w rodkowej części zachodniej ciany odkrywki (nr 5, 6, 7) zasilane są najprawdopodobniej głównie przez wody opadowe i dlatego wykazują niskie zawartości jonu chlorkowego. Udział wód wylanych w formowaniu składu chemicznego tych wycieków jest niewielki.

Wyraźna granica pomiędzy strefami o istotnie różnych zawartościach jonu chlorkowego przebiega mniej więcej równoległe do północnej ciany kamieniołomu, na południe od wycieku nr 12. Można to wiadczyć o istnieniu w tej strefie niewielkiego uskoku zrzutowo-przesuwczego o niewielkim zrzucie (rzędu kilkunastu metrów). Nie udało się zidentyfikować tego uskoku w kamieniołomie, choć widoczne były po rednie dowody na jego istnienie, jak tektoglify, czy obecność lejków krasowych, przypuszczalnie rozwiniętych na strefach sąsiednich tej dyslokacji.

Najbardziej skomplikowany i najtrudniejszy do zinterpretowania jest rozkład koncentracji chlorków w wodach północnej części kamieniołomu. W najwęższym uproszczeniu można stwierdzić, że mamy tu do czynienia z miejscowym rozciąganiem wód infiltrujących z doliny Wisły przez wody opadowe infiltrujące z powierzchni i szybciej płynące rozwartymi, pionowymi szczelinami i kanałami krasowymi. Pewną rolę odgrywa istnienie starego kamieniołomu (łomu na Kapelance) w niewielkiej odległości na północ od kamieniołomu „Zakrzówek” (fig. 3). Można on odgrywa rolę zbiornika wód opadowych, z którego po okresach opadów następuje infiltracja wody, która dodatkowo zasila niektóre wycieki, głównie poprzez szczeliny i kanały krasowe, których wyloty znajdują się nieco ponad powierzchnią odkrywki. W ten sposób można wyjaśnić mozaikowy rozkład stężenia jonu Cl^- w północnej cianie kamieniołomu, ale nie fakt, że najwyższe koncentracje chlorków, ponad dwukrotnie przewyższające wyznaczone tło chlorkowe, występują w północno-wschodniej części odkrywki, a więc znacznie dalej od doliny Wisły niż ciana zachodnia.

Zwraca uwagę fakt, że woda z wycieków nr 14 i 16 zawiera znacznie więcej chlorków niż woda z wycieku nr 3. Fakt ten, mimo iż z pozoru paradoksalny, wszak wyciek nr 3 znajduje się bliżej Wisły (fig. 2), może być stosunkowo łatwo wyjaśniony. Skład chemiczny wody z wycieku nr 3 i wycieków sąsiednich formowany jest na drodze szybkiego i łatwego mieszania wód opadowych z wodami wylanymi, zachodzącego na niewielkiej głębokości.

W przypadku wycieków nr 14 i 16 mieszanie jest utrudnione. Słone wody wylane płyną głównie fugami miedzylawicowymi. Układ ławic (zapadanie pod kątem kilku stopni na wschód) sprawia, że wód przepływa fugami poniżej powierzchni odkrywki (fig. 3). W niewielkiej odległości od wschodniej ciany kamieniołomu występuje uskok o przebiegu poprzecznym do kierunku przepływu wód, a za uskokiem nieprzepuszczalne utwory mioecyckie. Na skutek różnic ciśnień hydrostatycznych następuje ascenzyjny wypływ wód. Z uwagi na stosunkowo niewielką przepuszczalność przestrzeni porowej wapieni jedyną drogą przepływu słodkich wód opadowych w głąb są szczeliny ciosowe wapieni. Rozwartość tych szczelin maleje jednak wraz z głębokością, co utrudnia wymianę wód. Tak więc w wyciekach wypływających ze wschodniej ciany północnej części kamieniołomu występują wody o proporcjach udziału głównych jonów tylko nieznacznie różniących się od wody wylanej (fig. 16).

ZMIENNOŚCIENIA JONU CHLORKOWEGO W CZASIE

Znacznemu różnicowaniu przestrzennemu koncentracji jonu chlorkowego w wodach z wycieków w kamieniołomie towarzyszyły wyraźne zmiany zawartości tego jonu w czasie, w poszczególnych punktach opróbowania. Amplitudy wahań stężenia chlorków dochodziły do ponad 300% wartości rednich.

Najwyższy współczynnik zmienności (V_R), zdefiniowany jako:

$$V_R = \frac{s}{C_r}$$

gdzie:

s — odchylenie standardowe,

C_r — rednia (arytmetyczna) koncentracja jonu Cl^- w danym punkcie.

stwierdzono w wyciekach 0 i 1 (tab. 3)

Oprócz ogólnej zmienno ci zawarto ci jonu Cl^- w wodach z poszczególnych wycieków analizie poddano tak e charakter zmienno ci w czasie. Analiza wizualna wykresów zmian st e chlorków (fig. 24, fig. Ia–Is w aneksie¹), poparta obliczeniem współczynników determinacji wzajemnej, czyli współczynników korelacji Pearsona¹ podniesionych do kwadratu (r^2), pomi dzy poszczególnymi wyciekami i wyciekami a Wisł (tab. 4), pozwoliła na sformułowanie szeregu wniosków na temat kontaktów pomi dzy wyciekami i warunków ich zasilania.

Tabela 3

Zakresy zmienno ci st e jonu Cl^- w wodach z wycieków w kamieniołomie „Zakrzówek” i w Wiśle w latach 1990–1993

Amplitudes of chloride ion content variation determined in waters from outflows at “Zakrzówek” quarry and Vistula River, 1990–1993 period

Symbol punktu	St enie jonu chlorkowego [mg/dm ³]			Współczynnik zmienno ci V_R
	minimalne	rednie	maksymalne	
0	98,6	354,9	609,7	0,3995
1	110,5	302,7	550,0	0,4025
2	269,0	456,2	555,9	0,1062
3	319,1	405,5	454,4	0,-677
4	165,2	382,2	598,0	0,2472
5	43,1	64,2	87,1	0,1362
6	53,9	69,1	87,9	0,1300
7	60,3	75,3	93,5	0,1183
8	67,5	80,6	107,3	0,1106
9	73,7	108,4	153,0	0,1136
10	45,3	59,9	77,7	0,1186
12	43,6	199,4	326,6	0,3070
13	47,3	410,6	676,4	0,3900
14	199,9	602,0	607,7	0,1142
16	588,8	816,9	1144,2	0,2029
17	85,9	138,8	210,2	0,2515
18	97,3	141,6	197,3	0,1934
19	436,2	486,4	537,6	0,0370
Wisła	61,7	1067,6	2072,0	0,3892

¹ Aneks umieszczony jest na ko cu artykułu.

Tabela 4

**Macierz współczynników determinacji pomiędzy zawartościami jonu chlorkowego w wodach
z wycieków w kamieniołomie „Zakrzówek” i w Wiśle**

Matrix of coefficients of determination between chlorides content in waters from outflows
at “Zakrzówek” quarry and Vistula River

punkt	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	13	14	16	17	18	19	
0	1,0000																		
1	0,9192	1,0000																	
2	0,0194	0,0250	1,0000																
3	0,0663	0,0767	0,2523	1,0000															
4	0,0533	0,1001	0,0084	0,0056	1,0000														
5	0,1614	0,2011	0,0350	0,1623	0,1211	1,0000													
6	0,3748	0,4373	0,0998	0,2695	0,0672	0,8096	1,0000												
7	0,4114	0,4637	0,0581	0,1467	0,0477	0,6757	0,8411	1,0000											
8	0,3509	0,3873	0,0183	0,0741	0,0325	0,5199	0,6613	0,8757	1,0000										
9	0,0983	0,1276	0,0563	0,0552	0,0322	0,1566	0,1968	0,1866	0,1385	1,0000									
10	0,3951	0,4085	0,0001	0,0342	0,0654	0,2294	0,2644	0,2534	0,2325	0,0936	1,0000								
12	0,0226	0,0587	0,1258	0,1714	0,4128	0,0741	0,0265	0,0106	0,0123	0,0085	0,3063	1,0000							
13	0,0148	0,0346	0,2366	0,1391	0,4157	0,0660	0,0152	0,0024	0,0036	0,0038	0,1941	0,0024	1,0000						
14	0,3349	0,4082	0,1400	0,4235	0,0420	0,0619	0,1117	0,1554	0,1332	0,0034	0,1442	0,1827	0,1135	1,0000					
16	0,0050	0,0161	0,0405	0,1003	0,2025	0,4061	0,4027	0,2263	0,1024	0,0281	0,0484	0,2282	0,2008	0,3201	1,0000				
17	0,0065	0,0005	0,4224	0,0941	0,4444	0,5156	0,3952	0,1971	0,2403	0,0267	0,1507	0,2024	0,3554	0,2202	0,4240	1,0000			
18	0,3919	0,4681	0,3226	0,0111	0,6269	0,2426	0,1448	0,0850	0,1511	0,0030	0,4552	0,6473	0,6017	0,6734	0,3938	0,3522	1,0000		
19	0,0049	0,0036	0,0044	0,0081	0,0085	0,0947	0,1157	0,1054	0,1011	0,0024	0,0374	0,0028	0,0075	0,0147	0,0780	0,0242	0,0303	1,0000	
Wisła	0,0113	0,0253	0,0935	0,0285	0,1736	0,0180	0,0027	0,0002	0,0000	0,0011	0,1229	0,3889	0,5976	0,0104	0,0242	0,2597	0,3264	0,0345	

Największe podobieństwo przebiegu zmian zawartości jonu Cl^- wykazują wycieki nr 1 i 0. W obydwu punktach obserwuje się generalną tendencję do spadku zawartości chlorków od marca 1990 do końca roku 1992, czyli w całym okresie interpretowanym. Współczynnik determinacji pomiędzy stężeniami Cl^- w tych wyciekach wynosi 0,92. Oznacza to, że 92% zmienności całkowitej można tłumaczyć identycznymi warunkami zasilania wycieków. Wpływały one z tej samej fugimicy dylawicowej położonej na rzędnej około 183 m n.p.m., w niewielkiej odległości od siebie (fig. 2). Systematyczny ubytek zawartości chlorków w wyciekach tłumaczyć można wzrostem udziałem słodkich wód opadowych w ich składzie chemicznym. Na skutek odprężenia górotworu w trakcie eksploatacji wapieni mogło dojść do udronienia pionowych szczelin, którymi wody gromadzące się w wyrobiskach starej części kamieniołomu mogły spływać do wycieków. Decydującym role pojedynczych szczelin podkreśla wyraźnie znacznie słabszy związek korelacyjny z zawartościami chlorków w wyciekach nr 17, 2, i 18. Punkty te leżą blisko wycieków 0 i 1, lecz na innych, niższych rzędnych. Wiadczą to może o zmieniającym się wraz z głębokością od powierzchni terenu rozwarciu szczelin, co warunkuje ilość i prędkość przepływu wód.

Duże podobieństwo do siebie wykazują przebiegi zmian koncentracji chlorków w wyciekach o numerach 5, 6, 7, 8, we wschodniej części kamieniołomu (fig. If–Ii w aneksie). Współczynniki determinacji są niskie w przypadku punktów 0 i 1, lecz na tyle wysokie (0,51–0,88), że związeki pomiędzy tymi wyciekami wydają się oczywiste. Podobnie jak w punktach 0 i 1, w roku 1991, zaznaczała się tendencja do spadku zawartości chlorków, lecz w drugiej połowie 1992 roku nastąpiło odwrócenie trendu. W ciągu ostatniego kwartału tego roku stężenia jonu Cl^- w wodach z wycieków nr: 5, 6, 7 i 8 wzrosły gwałtownie do poziomu znacznie odbiegającego od wartości redniej, nie przekraczając jednak poziomu 110 mg/dm^3 . Przyczyną wystąpienia tego zjawiska mogło być zmniejszenie udziału opadów w formowaniu składu chemicznego wód z wycieków spowodowane generalnym obniżeniem ilości opadów atmosferycznych w roku 1992 (fig. 15). Podobne zachowanie obserwujemy także w wielu innych wyciekach (nr: 4, 12, 16, 17, 19), jak i w Wielkiej. Maksimum koncentracji chlorków w wyciekach jest przesunięte (opóźnione) o kilka miesięcy w stosunku do maksimum w Wielkiej, przypadającego na przełom sierpnia i września. Szczegółowe rozważania na ten temat zostaną przedstawione w dalszej części rozdziału.

Nieco zaskakujące są wysokie (0,52–0,73) wartości współczynników determinacji pomiędzy zawartościami chlorków w wyciekach nr 16 i 17 w stosunku do wycieków nr 5 i 6. Wspomniane wycieki wypływały z różnych części kamieniołomu. Zdecydowanie różni się także rednie stężenia jonu Cl^- w wodach z tych wycieków (tab. 3). Zbieżność ta mogła wystąpić, jak się wydaje, na skutek podobnej reakcji na zasilanie opadowe, niekoniecznie bezpośrednio powiązanych hydraulicznie systemów prowadzących wodę do omawianych wycieków. Można zauważyć, że chwilowe, niekiedy znaczne spadki zawartości chlorków występowały praktycznie bezpośrednio po opadach.

Niewielka zmienność zawartości chlorków w wodach z wycieków nr 3 i 19, wypływających w północno-zachodnim narożniku kamieniołomu, przy braku wyraźnej tendencji do jej wzrostu lub zmniejszenia wiadczą może o odmiennym od pozostałych wycieków przebiegu procesu formowania składu chemicznego. Tu także, jak w prawie wszystkich wyciekach w północnej części odkrywki, mamy do czynienia z mieszanym pochodzeniem wód, ale mieszanie to odbywało się podczas dłuższego przepływu. Doprowadziło to do spadku amplitudy wahań koncentracji jonu Cl^- .

OCENA PRÓBNO CI PRZEPŁYWU WÓD Z WISŁY
DO KAMIENIOŁOMU „ZAKRZÓWEK”

Wstępnie ocenę próbno ci przepływu wód z Wisły do kamieniołomu przeprowadzono przy następujących założeniach:

- minimalna odległość między Wisłą a kamieniołomem $L = 600$ m,
- różnica rzędnych zwierciadła wody w rzece i wypływu wycieków $\Delta h = 25$ m,
- średnia porowatość matrycy skalnej wapieni budujących zbiornik Zakrzówka $p_o = 0,073$,
- średni współczynnik filtracji wapieni $k = 3,54 \times 10^{-5}$ m/s.

Jeżeli przyjmiemy, że przepływ wód podlega liniowemu prawu filtracji Darcy'ego, rzeczywista próbno ci ruchu wody (U) wynosi:

$$U = \frac{k I}{n_e}$$

gdzie:

- k — współczynnik filtracji,
- I — gradient hydrauliczny,
- n_e — porowatość efektywna.

Porowatość efektywna, rozumiana jako suma objętości części porów dostępnych dla przepływu wody (Lohman i in., 1972), jest nieznaną, może jednak być zadowalająco dokładnie określona porowatością matrycy skalnej p_o (Zuber, Motyka, 1994).

Próbno ci przepływu wody wynosi zatem:

$$U = \frac{k I}{p_o} = \frac{3,54 \cdot 10^{-5} [\text{m/s}] \cdot \frac{25[\text{m}]}{600[\text{m}]}}{0,073} = 2,02 \cdot 10^{-5} [\text{m/s}] \quad 1,7 [\text{m/d}]$$

za czas potrzebny na przebycie drogi L :

$$t = \frac{L}{U} = \frac{600[\text{m}]}{1,7[\text{m/d}]} \quad 353[\text{d}]$$

W warunkach rzeczywistych proces przepływu w warstwie wodonośnej jest daleko bardziej skomplikowany. Mamy bowiem do czynienia z ośrodkiem porowo-szczelinowo-krasowym, jakim są wapienie jurajskie budujące zbiornik Zakrzówka. Zarówno pory, jak szczeliny i formy krasowe, także wypełnione przepuszczalnymi osadami, biorą udział w przewodzeniu wody. Należy także pamiętać, że struktura filtracyjna ośrodków krasowych jest niestabilna. W wyniku chemicznego i mechanicznego oddziaływania wód podziemnych na strukturę filtrów warstwy wodonośnej następuje zmiana cech geometrycznych, kinematycznych i dynamicznych pola hydrodynamicznego.

Rola szczelin dla ogólnej przepuszczalności skał i przepływu wody omawiano w licznych publikacjach (np.: Boussinesq, 1968; Snow, 1969; Liszkowski, Stochlak, 1976; Streltsova, 1976; Liszkowski, 1977; Neuzil, Tracy, 1981; Tsang Y. W., 1984; Tsang Y. W., Tsang C. F., 1987; Wilk i in., 1984; Moreno i in., 1985; Ford, Williams, 1989). Przy matematycznym opisie przyjmowano różnego rodzaju uproszczenia (laminarny ruch wody, równoległość i gładkość ścian szczelin, ich równomierne rozmieszczenie w masywie itp.). Nie jest ambicją autorów dyskusja o słuszności poszczególnych wzorów i założeń upraszczających. Najważniejszym stwierdzeniem

jest, e przepuszczalno szczelin, a zatem pr dko przepływu wody w szczelinach proporcjonalna jest do trzeciej pot gi ich rozwarto ci. Jak do tej pory brak matematycznego opisu przepływu wody uwzgl dniaj cego udział form krasowych, czyli przepływu w o rodku o potrójnej porowato ci.

Bior c pod uwag udział szczelin i form krasowych w przepływie wody, obliczony wy ej czas dopływu wód z Wisły do kamieniołomu, nale y uzna za warto zawy on . Uzasadnione zatem wydaje si by stwierdzenie, i czas przepływu nie przekracza jednego roku. W znacznym stopniu ułatwia to dalsze rozwa nia.

Prób oceny rzeczywistej pr dko ci przepływu wód przeprowadzono na podstawie porównania dynamiki zmian zawarto ci chlorków w Wi le i wyciekach. Przyj to, e pr dko przepływu wód podziemnych jest w przybli eniu równa pr dko ci ruchu chlorków (znacznika konserwatywnego). Zało ono, e chlorki zawarte w wodach z wycieków pochodz z Wisły, a zmiany koncentracji jonu Cl^- spowodowane s głównie zmianami zasolenia rzeki i zmianami wielko ci zasilania opadowego.

Zastosowano dwie metody oceny:

- prost analiz graficzn przesuni mi dzy liniami trendów,
- analiz spektraln (szeregów czasowych).

Pierwsza z metod polegała na okre leniu przesuni czasowych mi dzy ekstremami funkcji odzwierciedlaj cych trend nieliniowy zmian st e jonu chlorkowego zawartego w wodach z poszczególnych wycieków w kamieniołomie i w Wi le w funkcji czasu. Przyj to model aproksymacji wielomianowej. Najlepsze dopasowanie uzyskano we wszystkich przypadkach dla wielomianu stopnia dziewi tego.

Nast pnie zestawiano wykresy zmian koncentracji chlorków w Wi le i danym wycieku i mierzone odst p mi dzy charakterystycznymi warto ciami ekstremalnymi. Ide opisanego post powania, na przykladzie wycieku nr 16 wyja nia figura 26. Jako punkty charakterystyczne, wzgl dem których okre lono przesuniecie czasowe, przyj to minimalne warto ci (na linii trendu) dla roku 1992. Czas (t), w celu uproszczenia oblicze równania linii aproksymuj cej, podany jest w dobach. Punkt $t = 0$ odpowiada 01.01.1990 r.

Zmierzone przesuniecie czasowe wynosi w tym przypadku około 100 dni (fig. 26). Oznacza to, e rzeczywista pr dko przepływu wody z Wisły do tego wycieku wynosi 8,5 m/d. Wydaje si to prawdopodobne, je eli zało y , e przepływ odbywa si szczelin , a raczej rozmyt fug mi - dzyławicow (o czym mowiono wcze niej). Analogicznie post puj c wyznaczono czasy przepływu do pozostałych wycieków (tab. 5).

Druga z zastosowanych metod, analiza szeregów czasowych, była szeroko opisywana w licznych publikacjach (np.: Brillinger, 1975; Bendat, Piersol, 1976; Box, Jenkins, 1983). Przykłady jej zastosowania w hydrogeologii omawiali, mi dzy innymi, Mangin i Pulido-Bosch (1983), Yevjevich i Obeyseker (1985).

W uj ciu ogólnym metoda ta ma wiele zastosowa w analizie ci gów warto ci parametrów mierzonych w stałych odst pach czasu. Pozwala na prognozowanie przyszłych warto ci szeregu czasowego na podstawie obecnej i przeszłych warto ci, okre lenie funkcji przenoszenia układu, czyli okre lenie takiego modelu wej cie–wyj cie, za pomoc którego mo na znale efekt na wyj ciu spowodowany inercj dla dowolnego zadanego szeregu na wej ciu. Główn zalet metody jest mo liwo ustalenia zwi zków dynamicznych mi dzy dwoma lub wi cej powi zanymi szeregami i okre lenie ewentualnego przesunicia czasowego mi dzy nimi. Wykorzystuj c t mo liwo obliczono czas przepływu wód z Wisły do kamieniołomu. Sprowadziło si to do obliczenia współczynników korelacji mi dzy dwoma ci gami warto ci (w tym wypadku zmian koncentracji jonu Cl^- w czasie) przy ró nym przesuniciu czasowym mi dzy nimi. Szeregi: wej ciowy — x

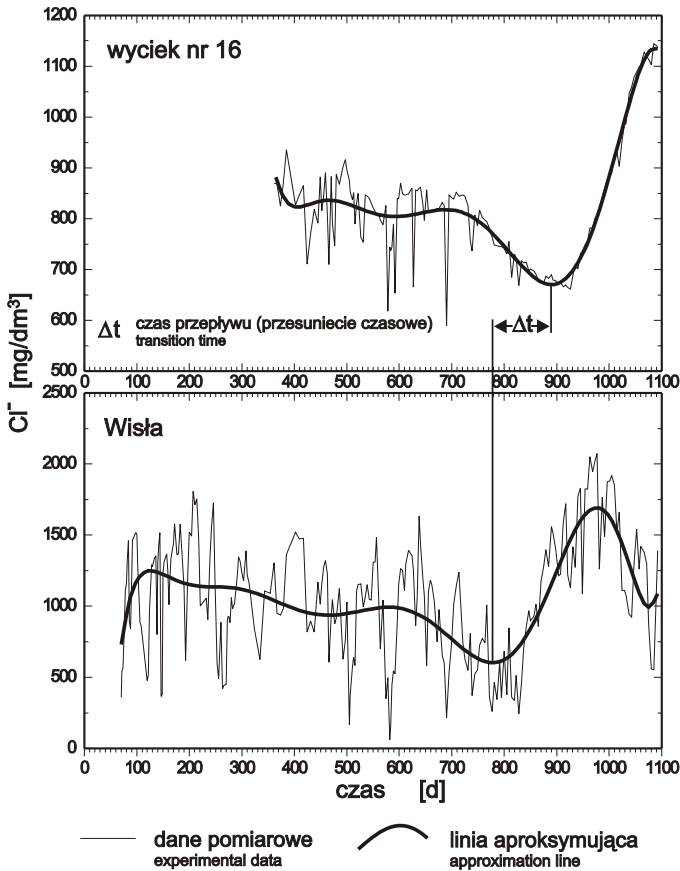


Fig. 26. Wyznaczenie czasu przepływu wód z Wisły do wycieku nr 16

Determination of transition time from Vistula River to no. 16 outflow

(Wisła) i wyj ciowy — y (wycieki w kamieniołomie) zbudowano przez u rednienie oznaczonych zawarto ci chlorków w przedziałach o długo ci 10 dni. Przyj cie takiego kroku czasowego pozwoliło na unikni cie konieczno ci zbyt rozbudowanych aproksymacji warto ci przy jednoczesnym zachowaniu du ej liczby danych wykorzystywanych do oblicze . Następ nie, po wyeliminowaniu trendów liniowych, wyliczono współczynniki korelacji (r_{xy}) dla kolejnych przesuni czasowych (b) stosuj c wzory:

$$r_{xy}(b) = \frac{S_{xy}(b)}{S_x S_y}; b = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$S_{xy}(b) = \frac{\frac{1}{n} \sum_{t=1}^{n-b} (x_t - \bar{x})(y_{t+b} - \bar{y}); b = 0, 1, 2, \dots}{\frac{1}{n} \sum_{t=1}^{n+b} (x_t - \bar{x})(y_{t-b} - \bar{y}); b = 0, -1, -2, \dots}$$

gdzie:

x_t — warto szeregu wej ciowego w chwili t ,

y_t — warto szeregu wyj ciowego w chwili t ,

\bar{x} , \bar{y} — warto ci rednie szeregu wej ciowego i wyj ciowego,

y_{t+b}, y_{t-b} — wartości szeregu wyjściowego w chwili $t+b$ i $t-b$,
 S_x, S_y — odchylenia standardowe dla szeregu wejściowego i wyjściowego,
 S_{xy} — błąd standardowy oszacowania.

W metodzie analizy szeregów czasowych, jako wartości czasu przepływu, przyjęto te wielkości przesunięć czasowych, które odpowiadały maksymalnym, dodatnim wartościom współczynników korelacji r_{xy} .

Porównanie wyników uzyskanych różnymi metodami nasuwa szereg wniosków. Znaczne różnice pomiędzy czasami wyznaczonymi dla punktów nr 1, 4 i 0 mogłyby spowodowane niedoskonałością metody graficznej. Przy stosunkowo wysokim współczynniku zmienności (tab. 3) aproksymacja wielomianem, nawet wysokiego stopnia nie jest zadowalająca, mimo iż współczynniki dopasowania wielomianów do danych oryginalnych wynosiły 0,49–0,9. Przyczyną rozbieżności mogło być uśrednienie danych zastosowane przy budowie szeregów czasowych. Jest to jednak wątpliwe, gdyż przy kontrolnych obliczeniach z założonym krokiem czasowym o innej długości (14 dni) wartości przesunięć czasowych i współczynników korelacji nie uległy istotnym zmianom.

Osobnym zagadnieniem jest to, na ile określone przedstawionymi metodami wartości czasu dopływu są wiarygodne z hydrogeologicznego punktu widzenia, to znaczy, na ile jest prawdopodobne, aby czasy dopływu wód do poszczególnych wycieków były tak zróżnicowane (tab. 5).

Tabela 5

Porównanie czasów dopływu wód do kamieniołomu „Zakrzówek” wyznaczonych różnymi metodami

Comparison of transition times determined with different methods

Symbol punktu	Metoda graficzna	Analiza szeregów czasowych	
	czas dopływu Δt [d]		wsp. korelacji (r_{xy})
0	70	20	0,475
1	75	10	0,566
2	10	0	0,398
3	220	240	0,297
4	65	10	0,570
5	110	80	0,611
6	120	80	0,546
7	120	80	0,452
8	110	130	0,141
9	130	80	0,197
10	40	30	0,539
12	30	10	0,549
13	0	0	0,690
14	75	80	0,597
16	100	90	0,624
17	80	100	0,505
18	60	50	0,492
19	185	170	0,363

W przypadku wycieków nr 14 i 16 wyznaczony czas przepływu nie budzi wątpliwości. Zastanawiające jest jednak, że dla wycieku nr 13, wypływającego z tej samej ciany, między punktami 14 i 16, maksymalna korelacja ($r_{xy} = 0,69$) występuje przy braku jakiegokolwiek przesunięcia czasowego w stosunku do Wisły. Wiadczyłoby to o izolacji hydraulicznej od Wisły, a tylko o podobnym reagowaniu na zasilanie opadowe. Taka interpretacja jest mało przekonująca, jeśli wziąć pod uwagę wysoką średnią zawartość chlorków w wodzie z tego wycieku, jednak przy obecnym stanie wiedzy brak wystarczających podstaw do podania innej. W skrajnym przypadku można uznać, że zmiany zawartości jonu Cl^- w wodzie Wisły oraz w wycieku nr 13 są (z punktu widzenia statystyki) losowe. Wtedy stosunkowo duża zgodność badanych przebiegów jest zrozumiała. Podobnie potraktować można punkty: 0, 1, 2 i 4. Współczynniki korelacji obliczone dla tych punktów nie są na tyle wysokie, aby można było uznać, że kontakt z Wisłą jest jedynym czynnikiem wpływającym na przebieg zmian zawartości chlorków w wodach z tych wycieków. Po przeliczeniu na współczynniki determinacji widać, że zmienność zasolenia chlorkowego Wisły wyjaśnia tylko 22–32% zmienności koncentracji jonu Cl^- w wodach z wycieków.

Czasy wyznaczone dla punktów nr 3 i 19 traktować należy z dużą ostrożnością. Korelacje z Wisłą są słabe (współczynniki korelacji rzędu 0,3). W tym przypadku wydaje się właściwie przyjąć, że czas przepływu wody z Wisły do północno-zachodniego narożnika odkrywki, gdzie wypływają wspomniane wycieki (fig. 2) wynosi około 200 dni. Stwierdzenie to nie jest sprzeczne z przedstawionym wcześniej modelem dróg krążenia wód na obszarze zrabu Zakrzówka.

Przedstawione wyżej rozważania prowadzą do wniosku, że precyzyjne wyznaczenie czasu dopływu zanieczyszczonych wód z Wisły do kamieniołomu nie jest łatwe, a uzyskane dokładności nie w pełni zadowolające. Proces przepływu wód w warstwie wodonośnej o charakterze porowo-szczelinowo-krasowym jest złożony. Wiele trudnych do uwzględnienia czynników może w znacznym stopniu wpływać na jego przebieg.

Możliwe jest podanie wartości przybliżonych. Minimalny czas dopływu do odkrywki określić można na 3–4 miesiące, zaś czas maksymalny na 6–7 miesięcy. Różnice wynikają z odmiennych warunków przepływu wód poprzez skomplikowane sie hydrauliczne wapieni zrabu Zakrzówka. Szczególnie ważną rolę odgrywają pionowe szczeliny, którymi może odbywać się szybki przepływ wód słodkich w głąb masywu. Uprzywilejowanymi drogami przepływu są także krasowo rozmyte fugi między dylawicowe.

PODSUMOWANIE

W pracy przedstawiono wyniki pięcioletnich badań wpływu struktury naturalnej sieci hydraulicznej w utworach wapienno-glinianych na przebieg procesów migracji zanieczyszczeń w wodach podziemnych zrabu Zakrzówka.

Wapienie górnej jury budujące zrabu Zakrzówka stanowią ośrodek wodonośny o charakterze porowo-szczelinowo-krasowym. Sieć hydrauliczna w wapieniach składa się z połączonych ze sobą i dostępnymi dla przepływu wody pustek różnego kształtu, wielkości i genezy. Są to: pory, szczeliny ciosowe i fugi międzydylawicowe oraz formy krasowe (kanały anastomotyczne, kawerny i jaskinie, wypelnione studnie i leje krasowe). Właściwości hydrauliczne warstwy wodonośnej są wynikiem superpozycji właściwości hydraulicznych wszystkich elementów sieci. W przypadku porów decydującą rolę odgrywa suma ich objętości, zaś w przypadku szczelin i form krasowych — także ich orientacja w przestrzeni.

W celu ustalenia właściwości poszczególnych elementów wchodzących w skład sieci hydraulicznej w wapieniach zrębu Zakrzówka, wykonano pomiary terenowe i badania laboratoryjne. W ich wyniku stwierdzono, że:

- generalny kąt zapadania wapieni wynosi $5-7^\circ$ w kierunku wschodnim,
- dominującymi kierunkami są kierunki NE-SW i NW-SE; w obydwu systemach płaszczyzny są pionowe lub prawie pionowe ($70-80^\circ$); rozwartość szczelin maleje wraz z głębokością od powierzchni terenu,
- główne kierunki korytarzy jaskiń i mniejszych kawern są generalnie zgodne kierunkami są; dominującymi kierunkami NW-SE i NE-SW,
- porowatość otwarta wapieni p_o zmienia się w szerokim przedziale wartości od 0,0066 do 0,167; rednia porowatość $p_{o,r} = 0,0726$.

Panującymi wokół kamieniołomu „Zakrzówek” w czasie prowadzenia badań układ hydrodynamiczny sprzyjał przepływowi wód podziemnych w kierunku odkrywki. Obliczony na podstawie prędkości wznoszenia się zwierciadła wody w kamieniołomie, redni dopływ w latach 1992–1994 wynosił $135 \text{ m}^3/\text{h}$. Zasadniczymi składowymi dopływami są:

- infiltracja opadów atmosferycznych na obszarze zrębu Zakrzówka,
- filtracja brzegowa wody z Wisły,
- dopływ z siednich struktur zrubowych.

Skład chemiczny wód dopływających do kamieniołomu, w postaci licznych wycieków, jest formowany na drodze mieszania składowych dopływu i dodatkowo transformowany poprzez reakcje zachodzące w układzie woda-warstwa wodonośna. O proporcjach mieszania decyduje struktura sieci hydraulicznej w wapieniach budujących zbę Zakrzówka. Szczególnie ważną rolę odgrywają pionowe szczeliny, którymi odbywa się szybki przepływ wód słodkich w głąb i punktowe rozciąganie poziomego strumienia wód zanieczyszczonych. Efektem tych procesów jest znaczne zróżnicowanie składu chemicznego wód z poszczególnych wycieków. Przejawia się to w zasadniczych różnicach zarówno typów chemicznych (od wód prostych Cl-Na-Ca do sześciopionowych Ca-Mg-Na-HCO₃-SO₄-Cl), jak i mineralizacji ogólnej.

Stężenia niektórych składników, w wielu przypadkach, przekraczają najwyższe dopuszczalne stężenia dla wód pitnych, a nawet wartości dopuszczalne dla V klasy jakości wód powierzchniowych. Dotyczy to szczególnie jonu chlorkowego.

Na podstawie porównania zmian zawartości jonu chlorkowego w Wiśle ze zmianami zawartości tego jonu w wodach z poszczególnych wycieków, określono czas przepływu wód z Wisły do kamieniołomu. W tym celu zastosowano metodę analizy szeregów czasowych i metod aproksymacji wielomianowej. W większości przypadków stwierdzono zadowalającą zgodność wyników uzyskanych obiema metodami. Minimalny czas przepływu wynosi od 3 do 4 miesięcy, co odpowiada prędkości przepływu około $8,5 \text{ m/d}$.

Wyniki przeprowadzonych badań czasu i dróg przepływu wód z Wisły do kamieniołomu mają również ogólnejsze znaczenie. Występowanie w wodach wiślanych naturalnego znacznika, jakim był jon chlorkowy, dało okazję do zbadania funkcjonowania sieci hydraulicznej w szczelinowo-krasowym zbiorniku wód podziemnych, jaki stanowi wapień jurajskie budujące zbę Zakrzówka. W rezultacie nakładania się zasilania wapieni ze skrajnie różnych pod względem hydrochemicznym ródów tj. opadów atmosferycznych i wód z Wisły na skomplikowane dróg przepływu, głównie szczelin, fug i dyżlawicowych i kawern powstało wysoce złożone pole hydrochemiczne. Odzwierciedla ono niejednorodność właściwości hydrogeologicznych poszczególnych składników sieci hydraulicznej w wapieniach.

Do wiadzenia uzyskane na obszarze zrębu Zakrzówka mogą zostać wykorzystane na innych obszarach krasowych, szczególnie na Wyżynie Krakowsko-Częstochowskiej zbudowanej z wa-

pieni górnej jury. Dotyczy to zwłaszcza interpretacji badań znacznikowych, czy też prognozowania kierunków i prędkości migracji zanieczyszczeń w wodach podziemnych, szczególnie w skałach niewielkich fragmentów masywów skał o charakterze szczelinowo-krasowym.

LITERATURA

- ALEXANDROWICZ S., 1975 — Budowa geologiczna regionu krakowskiego. W: Surowce mineralne regionu krakowskiego (red. A. Kamiński).
- BALL J.D., NODSTROM D.K., ZACHMAN D.W., 1987 — WATEQ4F — A personal computer FORTRAN translation of the geochemical model WATEQ2 with revised database. *US Geol. Surv. Open File Rept.*: 87–50.
- BALL J.D., NODSTROM D.K., 1991 — Users manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic database and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters. *US Geol. Surv. Open-File Rept.*: 91–183.
- BENDAT J.S., PIERSOL A.G., 1976 — Metody analizy i pomiaru sygnałów losowych. PWN Warszawa.
- BOLEWSKI A., MANECKI A., 1984 — Mineralogia opisowa. Wyd. AGH. Kraków.
- BOUSSINESQ J., 1968 — Mémoire sur l'influence des frottements dans les mouvements réguliers des fluids. *J. Liouville.*: 377–424.
- BOX G.E.P., JENKINS G.M., 1983 — Analiza szeregów czasowych. Prognozowanie i sterowanie. PWN Warszawa.
- BRILLINGER D.R., 1975 — Time series data analysis and Theory. Intern. series in decision proc. H.R.W. New York.
- BUCHAN S., KEY A., 1965 — Pollution of groundwater in Europe. *Chron. Hydrogeol.* **6**. BRGM Paris.
- BUHMANN D., DREYBRODT W., 1985a — The kinetics of calcite solution and precipitation in geologically relevant situations of karst areas. 1. open system. *Chem. Geol.*, **48**: 189–211.
- BUHMANN D., DREYBRODT W., 1985b — The kinetics of calcite solution and precipitation in geologically relevant situations of karst areas. 2. closed system. *Chem. Geol.*, **53**: 109–124.
- CHOJNACKI A., 1975 — Kierunek prac badawczych w dziedzinie jakości i zasobów wód dyspozycyjnych. W: Mat. Konf.: Ochrona zasobów wód. Kraków.
- CHOQUETTE P.W., PRAY L.C., 1970 — Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates. *AAPG Bull.*, **54**, **2**: 207–250.
- CVIJI J., 1918 — Hydrographie souterraine et évolution morphologique du karst. *Rec. Trav. Inst. Géograph. Alpine*, **4**, **6**: 1–56.
- DEUTSCH W.J., JENNE E.A., KRUPKA A.M., 1982 — Solubility equilibria in basalt aquifers; the Columbia Plateau, Eastern Washington, USA. *Chem. Geol.*, **36**: 15–34.
- DOJLIDO J., WOYCIECHOWSKA J., 1994 — Zasolenie rzeki Wisły. Mat. Symp.: Zasolenie rzeki Wisły: 5–9. Wyd. KGW PAN. Kraków.
- DREISS S.J., 1982 — Linear kernels for karst aquifers. *Water Resour. Res.*, **18**, **4**: 865–876.
- DREISS S.J., 1984 — Effects of lithology on solution development in carbonate aquifers. *Jour. Hydrology*, **70**: 295–308.
- DROGUE C., 1969 — Contribution à l'étude quantitative des systèmes hydrologiques karstiques d'après l'exemple de quelques karsts périméditerranéens. Montpellier.
- DYNOWSKI J., 1974 — Stosunki wodne obszaru miasta Krakowa. *Fol. Geogr.*, **8**: 103–143.
- FERROSKI W.I., POLJAKOW W.A., 1983 — Izotopia Gidrosfiery. Izd. Nauka. Moskwa.

- FISZER J., JAWOR E., KOWAL B., ŁOPUSZA SKI R., 1988 — Zasolenie górnej Wisły i sposoby jego ograniczenia. W: Seminarium naukowe Instytutu Inżynierii i Gospodarki Wodnej. Wyd. P. Krak. Kraków.
- FORD D., WILLIAMS P., 1989 — Karst geomorphology and hydrology. Unwin Hyman Ltd, London.
- GAJOWIEC B., RÓ KOWSKI J., 1988 — Charakterystyka stopnia zasolenia wód zlewni górnej Wisły. *Kwart. Geol.*, **32**, 3/4: 715–728.
- GAT J.R., GONTIFANTINI R. (Ed.), 1981 — Stable Isotope Hydrology. I.A.E.A. Wiede .
- GÓRKA K., MAŁECKI P.P., 1994 — Straty gospodarcze powodowane zasoleniem Wisły. Mat. Symp.: Zasolenie rzeki Wisły: 87–75. Wyd. KGW PAN. Kraków
- GRABCZAK J., MAŁOSZEWSKI P., RÓ A SKI K., ZUBER A., 1984 — Estimation of the tritium input function with the aid of stable isotopes. *Catena*, **11**, 2/3: 105–114.
- GRADZI SKI R., 1962 — Rozwój podziemnych form krasowych w południowej części Wyżyny Krakowskiej. *Roczn. Pol. Tow. Geol.*, **32**, 4: 429–487.
- GRADZI SKI R., 1972 — Przewodnik geologiczny po okolicach Krakowa. Wyd. Geol. Warszawa.
- GRADZI SKI R., 1974a — Budowa geologiczna aglomeracji krakowskiej. *Zesz. Nauk. AGH Sozologia i Sozotechnika* 1: 43–51.
- GRADZI SKI R., 1974b — Budowa geologiczna terytorium Krakowa. *Fol. Geogr.*, 8: 11–17.
- GRUND A., 1903 — Die karsthydrographie. Studien aus Westbosnien. *A. Penck Geogr. Abhandl.*, **7** (3): 103–300.
- HAŁADUS A., KULMA R., MOTYKA J., 1990 — Prognoza zmian stosunków wodnych w otoczeniu kamieniołomu „Zakrzówek” w Krakowie. *Zesz. Nauk. AGH. 1986, Geol.*, **61**, 4: 65–87.
- HEM J.D., 1970 — Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water. *Geol. Surv. Wat. Supp. Pap.* 1473.
- JANIEC M., 1990 — Układy węglanowe a depozycje CaCO₃ w wodach naturalnych Roztocza Zachodniego (SE Polska). *Ann. UMCS Sect. B*, **44/45**, 8: 145–167.
- KAMI SKI B., WRÓBEL S., 1991 — Zanieczyszczenie wód. W: Dorzecze Górnej Wisły (red. I. Dynowska, M. Maciejewski), 2: 27–43. PWN .Warszawa–Kraków.
- KIRALY L., 1975 — Rapport sur l'état actuel des connaissances dans le domaine des caractères physiques des roches karstiques. *Intern. Union of Geol. Sc., Hydrogeol. Karstic Terraines*: **8** (3), 53–67.
- KLECZKOWSKI A.S., 1967a — Mineral waters in Cracow and their connection with geological structure. *Bull. Pol. Acad. Sc.*, **15**, 3: 139–148.
- KLECZKOWSKI A.S., 1967b — Hydrochemical anomalies and their relation to the structure of the bedrock of the Cracow Old Town. *Bull. Pol. Acad. Sc.*, **15**, 3: 161–169.
- KLECZKOWSKI A.S., 1979 — Hydrogeologia ziem wokół Polski. Wyd. Geol. Warszawa.
- KLECZKOWSKI A.S. (red.), 1984 — Ochrona wód podziemnych. Wyd. Geol. Warszawa.
- KLECZKOWSKI A.S., 1989 — Szkic zagadnień hydrogeologicznych Krakowa. *Przł. Geol.*, **37**, 6: 323–326.
- KLECZKOWSKI A.S., MULARZ S., 1964 — Przyczynek do metodyki wyznaczania porowatości skał dla celów hydrogeologicznych. *Prz. Geol.*, **12**, 2: 103–105.
- KLECZKOWSKI A.S., MYSZKA J., 1989 — Hydrogeologia regionu Krakowa. W: Przewodnik LX Zjazdu PTG: 162–179. Wyd. AGH. Kraków.
- KLECZKOWSKI A.S., MYSZKA J., SOLECKI T., STOPA J., 1994 — Krakowskie artezyjskie źródła wód pitnych z wapieni jury. Wyd. WGGiO AGH. Kraków.
- KLECZKOWSKI A.S., WOJNAR W., 1986 — Opinia hydrogeologiczna dotycząca wpływu węglanej eksploatacji kamieniołomu „Zakrzówek” na zasoby wód leczniczych Zakładu Wodoleczniczego „Mateczny”. Arch. ZUT NOT. Kraków.

- KRAJEWSKI S., MOTYKA J., 1999 — Model sieci hydraulicznej w skałach w gólanowych w Polsce. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **388**: 115–138.
- KROKOWSKI J., 1974 — Statystyczne opracowanie spłakiosowych wapieni rodkowego triasu i górnej jury między Krakowem a Chrzanowem. *Zesz. Nauk. AGH*, 412, *Geol.* 19: 45–56.
- KROKOWSKI J., KARNAS M., OPIAL-GAŁUSZKA U., ZIENTARSKA B., 1994 — Pomiar zasolenia wody w rzece Wiśle w przekroju powyżej Krakowa. W: *Mat. Symp.: Zasolenie rzeki Wisły*: 90–106. Wyd. KGW PAN. Kraków.
- KULMA R., MOTYKA J., RAJPOLT B., 1991 — Skład chemiczny wód podziemnych dopływających do kamieniołomu „Zakrzówek” w Krakowie. *Gosp. Sur. Miner.*, **7**, 1: 223–237.
- KUŁAKOWSKI P., 1994 — Skład jonowy Wisły w Krakowie w ciągu ostatnich 120 lat. *Mat. Symp.: Zasolenie rzeki Wisły*: 84–89. Wyd. KGW PAN. Kraków.
- LISZKOWSKI J., 1977 — Prawidłowości i odrębności hydrauliki krasowej. *Biul. Geol. UW*, 21: 29–51.
- LISZKOWSKI S., STOCHLAK J. (red), 1976 — Szczelinowatości masywów skalnych. Wyd. Geol. Warszawa.
- LITEWKA T., 1994 — Zasolenie Wisły w rejonie Krakowa a kondycja obiektów hydrotechnicznych. *Mat. Symp.: Zasolenie rzeki Wisły*: 76–78. KGW PAN. Kraków.
- LOHMAN S.W. (ed.), 1972 — Definitions of selected ground-water terms — revisions and conceptual refinements. *US Geol. Surv. Water-Supply Pap.*, 988.
- ŁAPTA A., 1974 — O dolomitach w wapieniach skalistych okolic Krakowa. *Roczn. Pol. Tow. Geol.*, 47: 247–273.
- ŁAPTA A., 1989 — Dolomity w wapieniach skalistych. Przewodnik LX Zjazdu PTG: 185–189. Wyd. AGH. Kraków.
- MACIOSZCZYK A., 1984 — Ocena antropogenicznych zmian tła hydrochemicznego wód gruntowych Ni u Polskiego. W: *Metody badania wód podziemnych, ich uytkowania i ochrony*: 122–127. *Mat. Symp. Tuczno*, 8–10.05.84 r. Wyd. PG Odd. Warszawa.
- MACIOSZCZYK A., 1987 — Hydrogeochemia. Wyd. Geol. Warszawa.
- MACIOSZCZYK A., 1990 — Tło i anomalie hydrochemiczne. *Metody badania, oceny i interpretacji*. Wyd. SGGW-AR Warszawa. CPBP 04.10., z. 54.
- MAŁECKA D., 1991 — Założenia metodyczne i wstępne wyniki badań stacjonarnych wód opadowych. W: *Współczesne problemy hydrogeologii*. Wyd. SGGW-AR Warszawa. CPBP 04.10., z. 48: 311–314.
- MAŁY Rocznik Statystyczny 1994. ZWS Warszawa.
- MANGIN A., 1975 — Contribution à l'étude hydrodynamique des aquifères karstiques. *Ann. Spéléol.*, **29**, 3: 283–332; **29**, 4: 495–601; **30**, 1: 21–124.
- MANGIN A., PULIDO BOSCH A., 1983 — Aplicacion de los analisis de correlacion y espectral en el estudio de acuíferos karsticos. *Tecniterrae*, 51: 53–65.
- MARTEL E.A., 1894 — *Les Abîmes*. Edit. Delagrave. Paris.
- MATYSZKIEWICZ J., 1987 — Epigenetyczna sylyfikacja wapieni górnego oxfordu okolic Krakowa. *Ann. Soc. Geol. Pol.*, 57: 59–87.
- MORENO L., NERETNIEKS I., ERIKSEN T., 1985 — Analysis of some laboratory tracers run in natural fissures. *Water Resour. Res.*, **21**, 7: 951–958.
- MOTYKA J., 1989 — Uwagi na temat modeli pojęciowych sieci hydraulicznej w skałach szczelinowo-krasowych. W: *Wody szczelinowo-krasowe i problemy ich ochrony*. Wyd. SGGW-AR Warszawa. CPBP 04.10., z. 10: 124–129.
- MOTYKA J., 1998 — A conceptual model of hydraulic networks in carbonate rocks, illustrated by examples from Poland. *Hydrogeol. Journ.* 6: 469–482.

- MOTYKA J., POSTAWA A., 1995 — Wpływ odkrywkowej eksploatacji wapieni jurajskich na jakość wód podziemnych zrębu Zakrzówek. *Współczesne problemy hydrogeologii*, 7: 159–165. Wyd. Profil. Kraków.
- MOTYKA J., POSTAWA A., 1997 — Variability of Cl⁻ ion in water inflows to karst-fissured limestone “Zakrzówek” quarry (Cracow, Poland). W: *Proceedings of the 6th Conference on Limestone Hydrology and Fissured Media*, 1997, La Chaux de Fonds: 235–238.
- MOTYKA J., POSTAWA A., 1998 — Répartition de la concentration en ion chlorure dans des venues d’eau dans la carrière Zakrzówek (la région de Cracovie, S Pologne). *Kras i Speleologia*, 9 (18): 105–117.
- MOTYKA J., POSTAWA A., 2000 — Influence of contaminated Vistula River water on the groundwater entering the Zakrzówek limestone quarry, Cracow region, Poland. *Env. Geol.*, 39 (3–4): 398–404.
- MOTYKA J., POSTAWA A., WITCZAK S., 1993 — Kamieniołom „Zakrzówek” — krótka charakterystyka hydrogeologiczna. Przewodnik III konf.: *Sozologia na obszarze antropopresji — przykład Krakowa*: 76–77. Kraków.
- MOTYKA J., POSTAWA A., WITCZAK S., 1994a — Infiltracja zasolonych wód Wisły do zrębu Zakrzówka zbudowanego z jurajskich wapieni. W: *Metodyczne podstawy ochrony wód podziemnych* (red. A. S. Kleczkowski): 289–328. Projekt badawczy KBN Nr 9 0615 91 01.
- MOTYKA J., POSTAWA A., WITCZAK S., 1994b — Wtórne zanieczyszczenie wód podziemnych przez zasolone wody Wisły na przykładzie kamieniołomu „Zakrzówek” w Krakowie. *Mat.Symp.: Zasolenie rzeki Wisły*: 114–120. Wyd. KGW PAN. Kraków.
- MYSZKA J., 1992 — Piętra i poziomy wodonośne obszaru Krakowa. W: *Wstępie polskiej geologii. Materiały sesji naukowej poświęconej jubileuszom Profesora A.S. Kleczkowskiego — 70-lecia urodzin, 45-lecia pracy dla polskiej geologii*: 43–52. Wyd. AGH. Kraków.
- NEUZIL C.E., TRACY J.V., 1981 — Flow through fractures. *Water Resour. Res.*, 17: 191–199.
- NIE M., 1982 — *Geologia kopalniana*. Wyd. Geol. Warszawa.
- PAZDRO Z., 1983 — *Hydrogeologia ogólna*. Wyd. Geol. Warszawa.
- PERELMAN A.J., 1971 — *Geochemia krajobrazu*. PWN Warszawa.
- PLUMMER L.N., JONES B.F., TRUESDELL A.H., 1976 — WATEQ -A FORTRAN IV version of WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibrium of natural waters. *US. Geol. Surv. Water Resour. Investigations* 76 – 13. Reston.
- RADOMSKI A., UNRUG R., 1977 — Metodyka pomiaru porowatości i szczelinowatości w skałach w głównych. *Prz. Geol.* 25, 1: 589–594.
- ROGOŃ M., STASZEWSKI B., WILK Z., 1987 — Impact of mining activities upon the aquatic environments within the Upper Silesian Coal Basin. *Mat. Intern. Symp. IAH “Hydrogeology of Coal Basins”*: 553–566.
- RÓŹKOWSKI A., RUDZIŃSKA-ZAPATA NIK T., 1983 — Pochodzenie wód podziemnych w Górnośląskim i Lubelskim Zagłębiu Węglowym. *Prz. Geol.*, 31.6: 370–376.
- RUTKOWSKI J., 1989 — Budowa geologiczna rejonu Krakowa. *Prz. Geol.* 37, 6: 302–307.
- SNOW D.T., 1969 — Anisotropic permeability of fractured media. *Water Resour. Res.*, 5, 6: 1273–1289.
- STRELTSOVA T.D., 1976 — Hydrodynamics of groundwater flow in a fractured formation. *Water Resour. Res.*, 12, 3: 405–414.
- SZELEREWICZ M., GÓRNY A., 1986 — *Jaskinie Wyżyny Krakowsko-Wieluńskiej*. Wyd. PTTK Kraj.
- MIETAŃSKI Z., 1968 — Wpływ jurajskiego horyzontu wodonośnego na stan wód czwartorzędowych prawobrzeżnego obszaru miasta Krakowa. *Spraw. z Pos. Komis. Nau. PAN*: 575–578. Kraków.
- TORAN L., 1987 — Sulfate contamination in groundwater from a carbonate-hosted mine. *Journ. Contaminant Hydrology*, 2: 1–29.

- TSANG Y.W., 1984 — The effect of tortuosity on fluid flow through a single fracture. *Water Resour. Res.*, **20**, 9: 1209–1215.
- TSANG Y.W., TSANG C.F., 1987 — Channel model of flow through fractured media. *Water Resour. Res.*, **23**, 3: 467–479.
- TURZA SKI K.P., 1991 — Zanieczyszczenie wód opadowych południowej Polski. Kwa ne deszcze i ich monitoring. *Zesz. Nauk. AGH, Soz. Sozotech.*, 34:106 ss.
- ULIASZ-MISIAK B., 1989 — ródła zr bu Sowniec-Wzgórze w. Bronistawy (wydajno - chemizm). Arch. IHiGI AGH. Kraków.
- WILK Z., MOTYKA J., JÓZEFKO I., 1984 — Investigations of some properties of karst solution openings and fractures. *Ann. Soc. Geol. Pol.*, **54** 1/2: 15–43.
- WI NIOWSKI Z., 1989 — Sp kania ciosowe wapieni jurajskich w rejonie Krakowa. *Kwart. Geol.*, **33**, 2: 359.
- WITCZAK S., ADAMCZYK A.F., 1994 — Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wska ników zanieczyszcze wód podziemnych i metod ich oznaczania. Biblioteka Monitoringu rodowiska. Warszawa.
- WO NIAK H., 1970 — Warunki hydrogeologiczne w obr bie skałek jurajskich miasta Krakowa. Arch. IHiGI AGH. Kraków.
- YEVEVICH V., OBEYSEKERA J.T.B., 1985 — Correlation between sample first autocorrelation coefficient and extreme hydrologic runs. *Journal of Hydrology*, **79**: 171–186.
- ZNA SKA M., 1972 — Dokumentacja geologiczna zło a wapieni jurajskich „Zakrzówek” w Krakowie w kategorii B + C. Arch. PG- Kraków.
- ZNA SKA M., 1982 — Dodatek do dokumentacji geologicznej zło a wapieni jurajskich „Zakrzówek” w Krakowie. Arch. PG-Kraków.
- ZUBER A., 1984 — Metody znacznikowe w badaniach zasobów i ochrony wód podziemnych. W: Metody badania wód podziemnych, ich u ytkowania i ochrony: 203–211. Mat. Symp. Tuczno, 8–10.05.84 r.
- ZUBER A., GRABCZAK J., 1985 — Pochodzenie niektórych wód mineralnych Polski południowej w wie tile dotychczasowych bada izotopowych. W: Aktualne problemy Hydrogeologii: 135–162. Mat. Symp. Kraków–Karniowice 28–30.85r. Wyd. AGH. Kraków
- ZUBER A., GRABCZAK J., 1991 — Badania izotopowe wód podziemnych rejonu Krakowa i okolic. W: Budowa geologiczna, warunki hydrogeologiczne i geotechniczne podło a Krakowa: 51–58. Konf. nauk-tech. 07–10.91r. Wyd. AGH. Kraków.
- ZUBER A., MOTYKA J., 1994 — Matrix porosity as the most important parameter of fissured rocks for solute transport at large scales. *Journal of Hydrology*, **158**: 19–46.

ANEKS

**Wykresy zmian stężenia jonu chlorkowego w wodach
z wycieków w kamieniołomie „Zakrzówek” w latach 1990–1993 (fig. Ia–Is)**

Variation in chloride ion concentrations in water samples taken from
“Zakrzówek” quarry outflows, 1990–1993 period (Figs. Ia–Is)

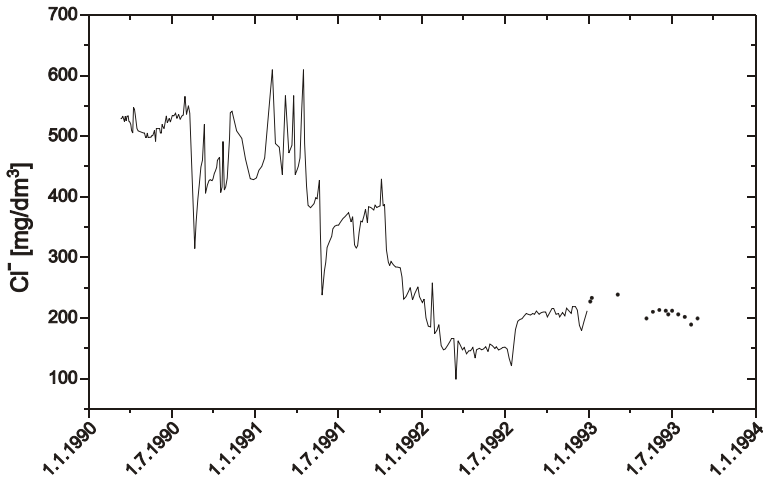


Fig. Ia. Zmiany st e-
nia jonu Cl^- w wodzie
z wycieku nr 0

Variation in chloride concentration in water samples taken from no. 0 outflow

Fig. Ib. Zmiany st e-
nia jonu Cl^- w wodzie
z wycieku nr 1

Variation in chloride concentration in water samples taken from no. 1 outflow

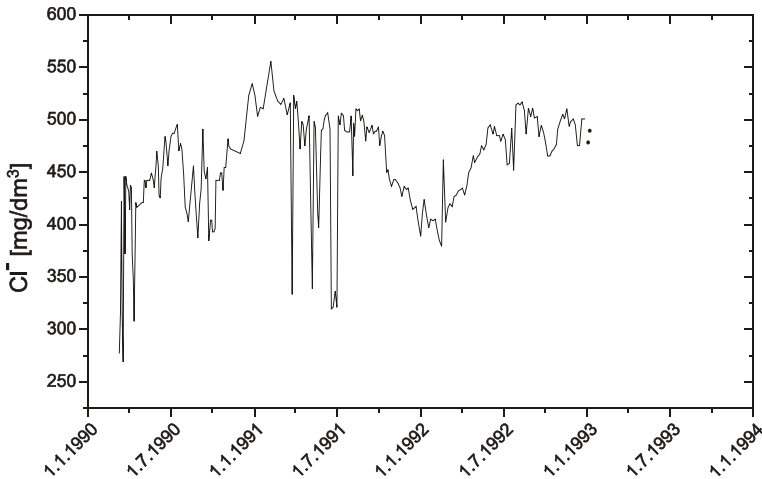
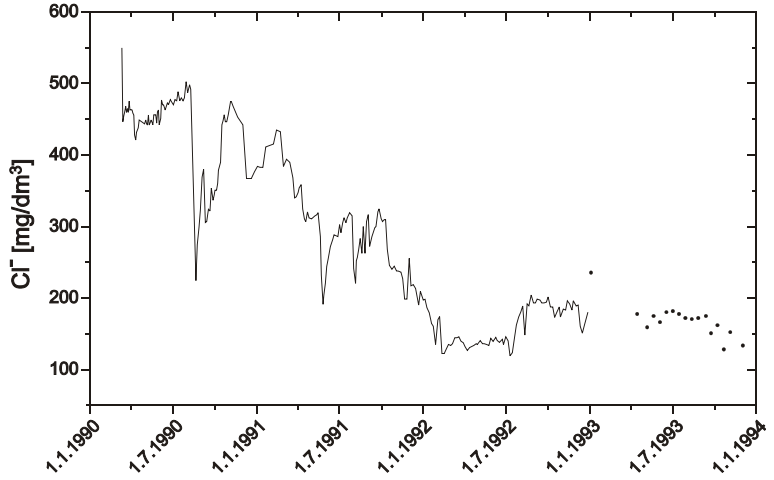


Fig. Ic. Zmiany st e-
nia jonu Cl^- w wodzie
z wycieku nr 2

Variation in chloride concentration in water samples taken from no. 2 outflow

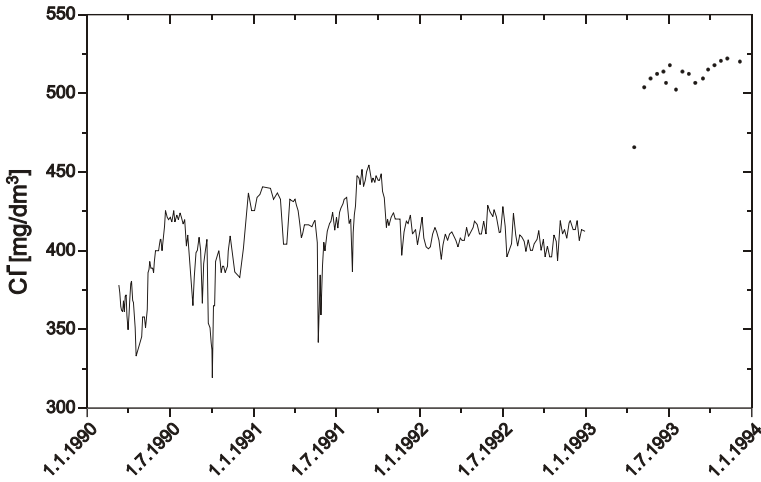


Fig. Id. Zmiany st e-
nia jonu Cl^- w wodzie
z wycieku nr 3

Variation in chloride con-
centration in water samples
taken from no. 3 outflow

Fig. Ie. Zmiany st e-
nia jonu Cl^- w wodzie
z wycieku nr 4

Variation in chloride con-
centration in water samples
taken from no. 4 outflow

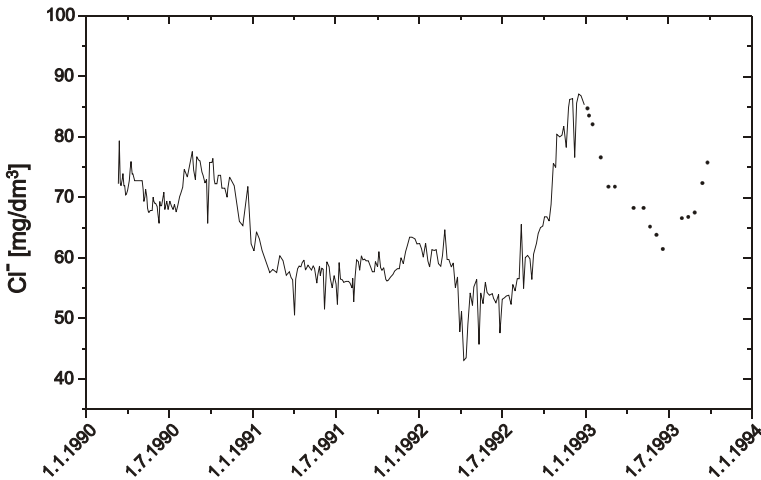
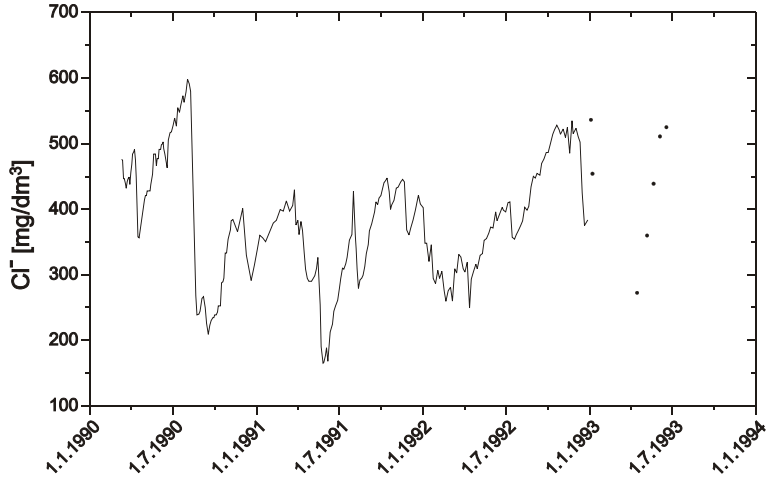


Fig. If. Zmiany st e-
nia jonu Cl^- w wodzie
z wycieku nr 5

Variation in chloride con-
centration in water samples
taken from no. 5 outflow

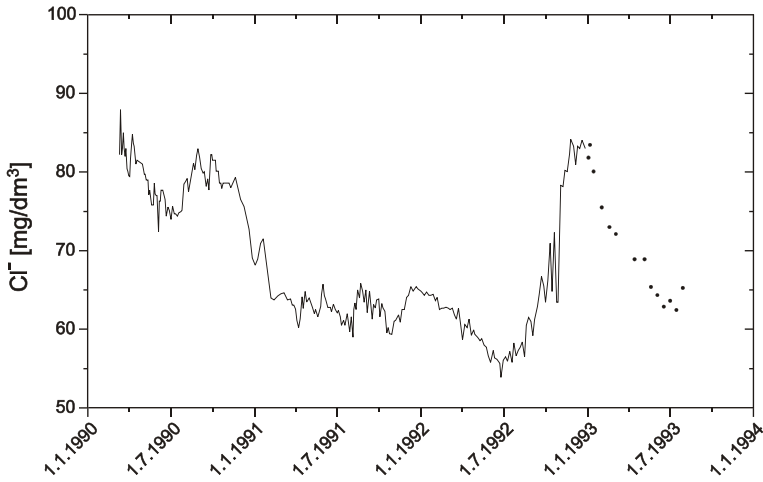


Fig. Ig. Zmiany st e-
nia jonu Cl^- w wodzie
z wycieku nr 6

Variation in chloride con-
centration in water samples
taken from no. 6 outflow

Fig. Ih. Zmiany st e-
nia jonu Cl^- w wodzie
z wycieku nr 7

Variation in chloride con-
centration in water samples
taken from no. 7 outflow

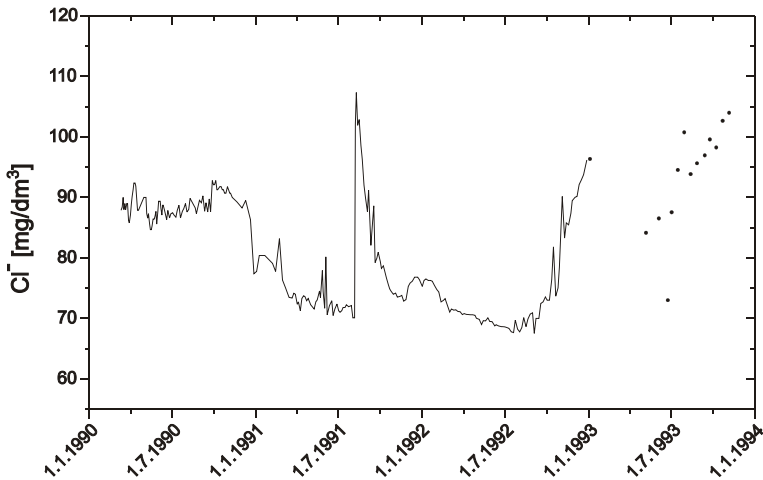
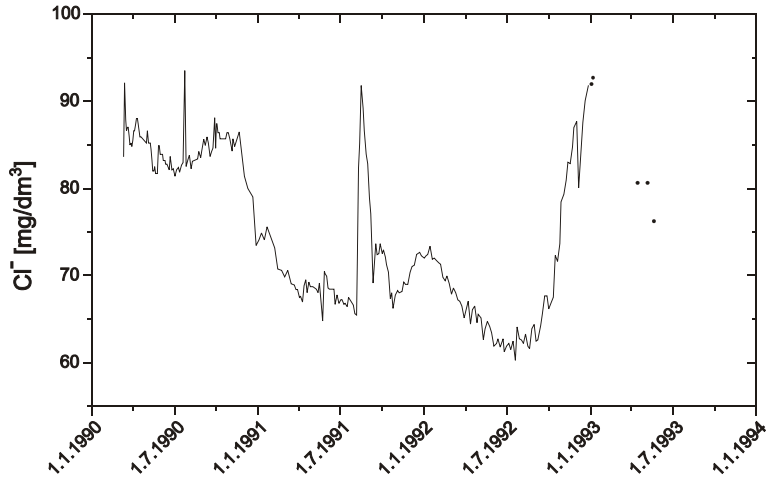
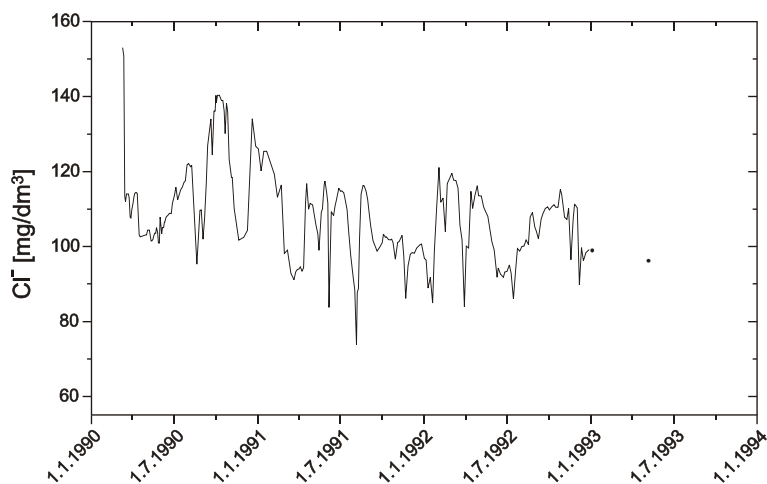


Fig. Ii. Zmiany st e-
nia jonu Cl^- w wodzie
z wycieku nr 8

Variation in chloride con-
centration in water samples
taken from no. 8 outflow

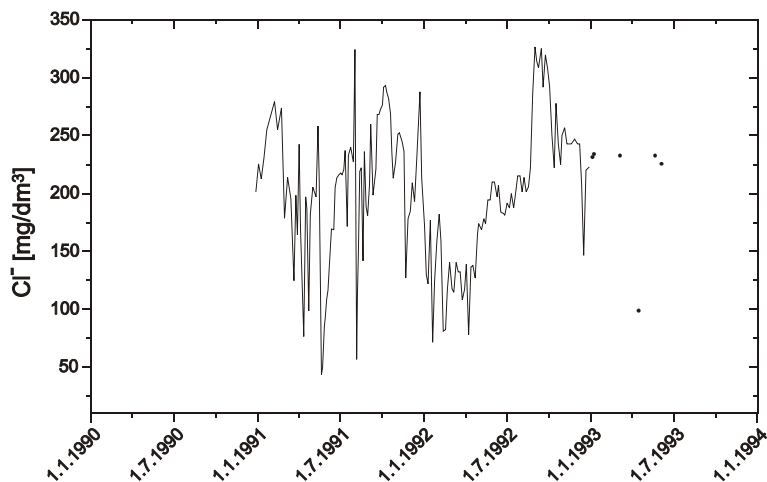
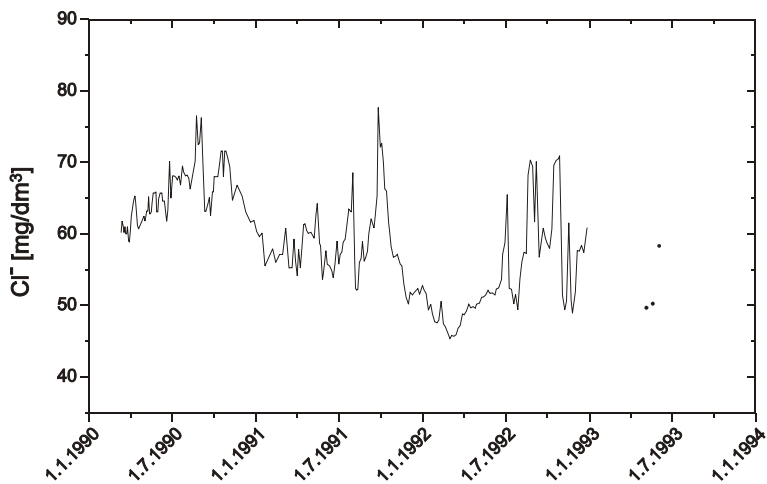


**Fig. Ij. Zmiany st e-
nia jonu Cl⁻ w wodzie
z wycieku nr 9**

Variation in chloride concentration in water samples taken from no. 9 outflow

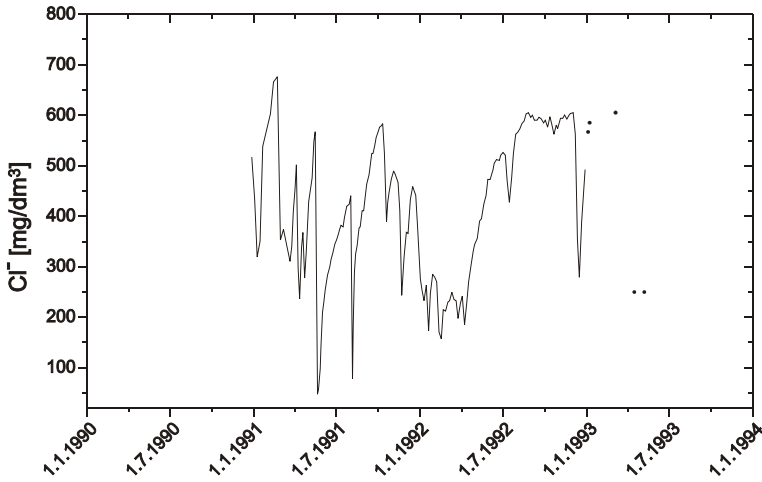
**Fig. Ik. Zmiany st e-
nia jonu Cl⁻ w wodzie
z wycieku nr 10**

Variation in chloride concentration in water samples taken from no. 10 outflow



**Fig. Il. Zmiany st e-
nia jonu Cl⁻ w wodzie
z wycieku nr 12**

Variation in chloride concentration in water samples taken from no. 12 outflow

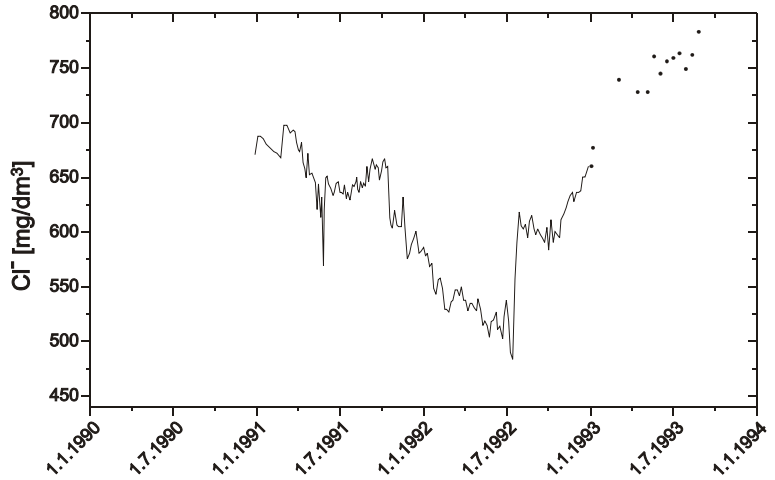


**Fig. Im. Zmiany st e-
nia jonu Cl⁻ w wodzie
z wycieku nr 13**

Variation in chloride concentration in water samples taken from No 13 outflow

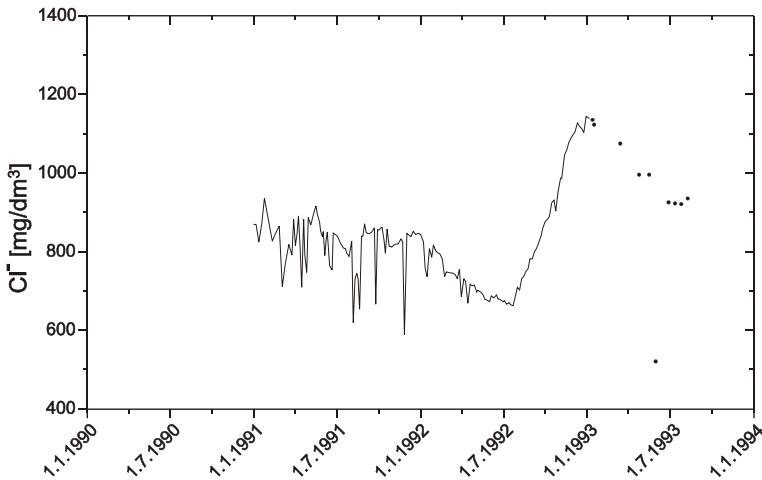
**Fig. In. Zmiany st e-
nia jonu Cl⁻ w wodzie
z wycieku nr 14**

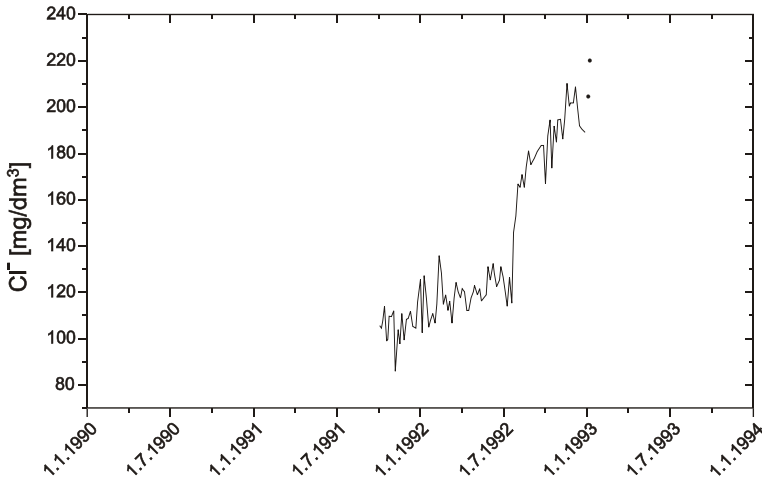
Variation in chloride concentration in water samples taken from no. 14 outflow



**Fig. Io. Zmiany st e-
nia jonu Cl⁻ w wodzie
z wycieku nr 16**

Variation in chloride concentration in water samples taken from No 16 outflow



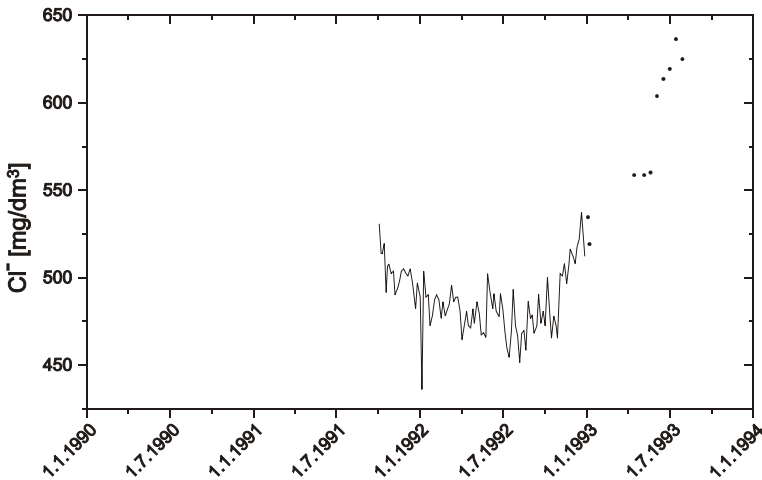
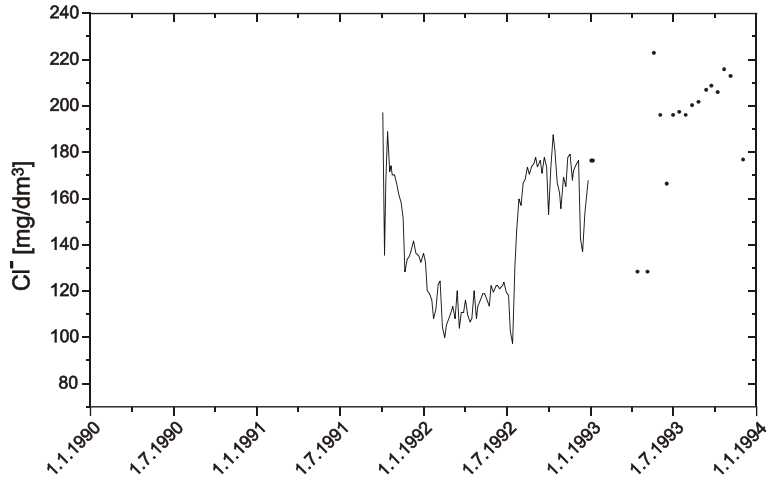


**Fig. Ip. Zmiany st e-
nia jonu Cl⁻ w wodzie
z wycieku nr 17**

Variation in chloride concentration in water samples taken from no. 17 outflow

**Fig. Ir. Zmiany st e-
nia jonu Cl⁻ w wodzie
z wycieku nr 18**

Variation in chloride concentration in water samples taken from no. 18 outflow



**Fig. Is. Zmiany st e-
nia jonu Cl⁻ w wodzie
z wycieku nr 19**

Variation in chloride concentration in water samples taken from no. 19 outflow

SPIS RZECZY

Ewa Kmiecik

Prognozowanie zmian jakości wód podziemnych w układzie przestrzennym z wykorzystaniem sieci neuronowych.	5
Spatial predictions of groundwater quality changes using neural networks. Summary	70

Jacek Motyka, Adam Postawa

Wody podziemne z rezerwuaru Zakrzówka (Wyżyna Krakowsko-Człuchowska)	71
The groundwater of Zakrzówek Horst (Silesian Kraków-Człuchowa Upland)	71