



## **Zmiany wskaźników fizykochemicznych wody kanału Dąbrówka spowodowane działalnością kopalni rud cynku i ołowiu**

*Agnieszka Policht-Latawiec, Włodzimierz Kanownik,  
Marcin Lekstan  
Uniwersytet Rolniczy, Kraków*

### **1. Wstęp**

Determinantem obecnego stanu środowiska naturalnego można uznać poprzednie stulecie, a w zasadzie postępujący gwałtownie w tym okresie rozwój przemysłu [14, 20]. W tym czasie w wielu regionach na świecie nastąpiły niespotykane wcześniej przekształcenia środowiska naturalnego [17]. Działalność przemysłowa, gwałtowny wzrost liczby ludności i związana z tym, często niekontrolowana urbanizacja [26], intensyfikacja rolnictwa, nadmierna eksploatacja wód wpłynęły na zanieczyszczenie środowiska i jego degradację [2, 18, 28]. W ostatnich kilku dekadach, wraz ze wzrostem populacji ludzkiej oraz postępującym uprzemysłowieniem, wyraźnie zaznaczył się wzrost zapotrzebowania na wodę użytkową. Równocześnie zwiększył się wpływ człowieka na zasoby wodne, co skutkuje także pogorszeniem jej jakości [9, 30]. Najlepszym sposobem ochrony wody powierzchniowej i podziemnej w zlewni jest prowadzenie racjonalnej i zrównoważonej gospodarki w zarządzaniu jej zasobami oraz zapewnienie ciągłego monitoringu jej jakości [6, 25]. Nie jest to jednak proste zadanie ze względu na mnogość i zróżnicowanie źródeł zanieczyszczeń oraz szeroki zakres czynników na to wpływających [3, 23, 27]. Wzrastające zapotrzebowanie na żywność wraz z nierównomiernością opadów atmosferycznych oraz rosnącą temperaturą powietrza sprawia, iż konieczność zapewnienia odpowiedniej ilości wody dla potrzeb rolnictwa staje się kwestią bardzo ważną [11]. Również

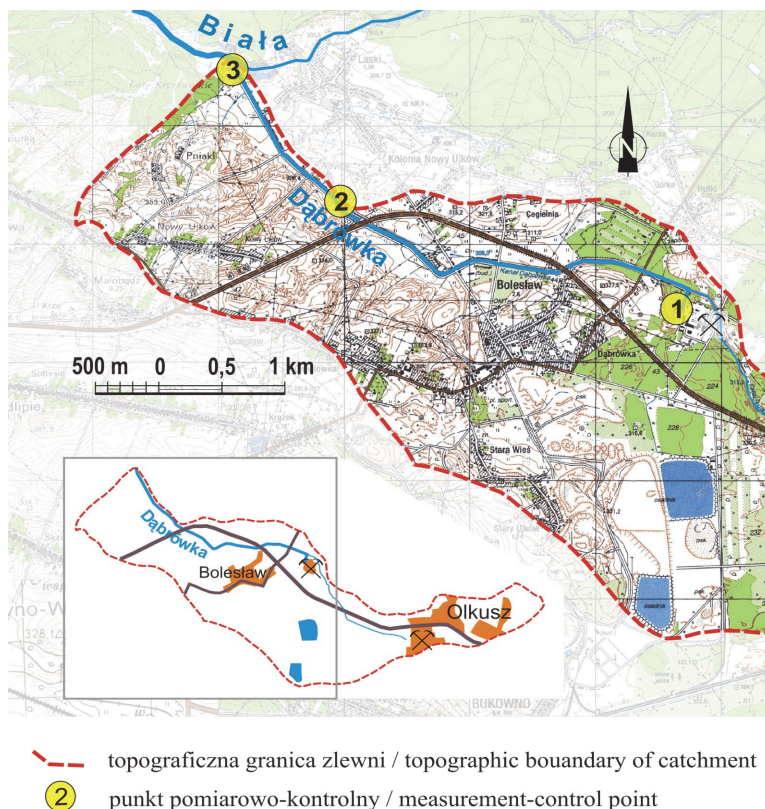
istotne są odpowiednie parametry jakościowe wody [8, 33]. W związku z tym niezbędne są nowe inwestycje i programy zarządzania, które pozwolą na optymalne wykorzystanie dostępnych zasobów wodnych oraz zachowanie ich w dobrym stanie [16]. Jakość wody jest szczególnie istotna w odniesieniu do aglomeracji miejskich, gdzie z jednej strony należy dostarczyć odpowiednie ilości wody do celów komunalnych, a z drugiej strony wytwarzane są ogromne ilości ścieków powstałych na bazie doprowadzonej wody [31].

Wody kopalniane stanowią szczególne zagrożenie dla środowiska naturalnego i życia człowieka [7, 15, 21, 29]. W związku z powyższym, priorytetem polskiej polityki ekologicznej jest rozwiązanie problemu zanieczyszczenia wód, zwłaszcza wód kopalnianych, co wpisuje się w ramy polityki wodnej Unii Europejskiej. Podstawą prawną Unii Europejskiej w dziedzinie polityki wodnej jest Dyrektywa 2000/60/EC, która określa zakres ochrony wód gruntowych, śródlądowych i przybrzeżnych [12]. Ochrona wód koncentruje się na redukcji zanieczyszczeń, promowaniu zrównoważonego gospodarowania zasobami wodnymi, ochronie środowisk wodnych i poprawie stanu ekosystemów wodnych. W celu zmniejszenia negatywnego wpływu wód kopalnianych na środowisko i gospodarkę wodną stosowane są zarówno działania techniczno-organizacyjne ograniczające wielkość zrzutu wód zasolonych po ich wypompowaniu na powierzchnię, jak i rozwiązania technologiczne oczyszczania tych wód [13, 19].

Celem niniejszej pracy jest określenie zmian wartości wskaźników fizykochemicznych wody w kanale Dąbrówka, będącego odbiornikiem wód pochodzących w 99% z odwodnienia kopalni rud cynku i ołowiu Zakładu Górniczo-Hutniczego Bolesław w Bukownie, który jest przedsiębiorstwem wydobywczo-przetwórczym. Kopalniane wody dołowe to specyficzny rodzaj ścieków, które nie powstają w trakcie procesu technologicznego zakładu, tylko są naturalnym skutkiem prowadzonej działalności górniczej. W jej wyniku następuje zaburzenie naturalnego układu warstw wodonośnych, których główną bazą drenażową stają się wyrobiska górnicze, gdzie zaczynają się kierować strumienie wód podziemnych. Wpływ antropopresyjnej działalności człowieka na środowisko naturalne w rozpatrywanym rejonie jest bardzo duży [4]. Na obszarze badań oprócz kopalni znajdują się inne zakłady przemysłowe oraz oczyszczalnie ścieków, które również mają wpływ na jakość środowiska, głównie wodnego.

## 2. Materiał i metody

Kanałem Dąbrówka odprowadzane są wody dołowe z kopalni rud cynku i ołowiu Pomorzany w Olkusz (rys. 1), wypompowywane na powierzchnię szybami Dąbrówka i Mieszko, wody poftotacyjne ze stawów osadowych [1], wody pochodzące ze spływu z hałd odpadów poprodukcyjnych [5] oraz oczyszczone ścieki z mechaniczno-biologicznej oczyszczalni przy szybie Dąbrówka. Stanowią one ponad 99% wody w kanale Dąbrówka.



**Rys. 1.** Usytuowanie punktów pomiarowo-kontrolnych w zlewni Dąbrówka  
**Fig. 1.** Location of measurement-control points in the Dąbrówka catchment

Naturalny przepływ Dąbrówki jest bardzo niski ze względu na lej depresyjny powstały w wyniku odwodnienia górotworu. Wielkość zrzutu wód kanałem Dąbrówka do rzeki Białej, pochodzących z odwodnienia

kopalni Pomorzany, zależy przede wszystkim od wielkości dopływu wód do wyrobisk górniczych, średnio w latach 2000–2010 wynosił  $165 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , czyli  $2,75 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Przykładowa oczyszczalnia ścieków bytowych zlokalizowana przy szybie Dąbrówka wprowadza do kanału średnio od 0,05 do  $0,13 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  ścieków oczyszczonych. Oczyszcza ona wody pokąpielowe i bytowe załogi zakładu w tym rejonie. Praca zmianowa wpływa na wzrost obciążenia oczyszczalni na przełomie zmian, na skutek dopływu wód pokąpielowych [22]. Kanałem odprowadzane są również wody ze stawów osadowych Działu Przeróbki Mechanicznej Olkusz-Pomorzany. Dział ten przerabia rudę siarczkową cynkowo-ołowianą pochodzącą z kopalni Pomorzany, produkując koncentraty cynku i ołowiu oraz bulk, czyli koncentrat kolektywny cynkowo-ołowiowy, a także kamień popłuczkowy. Ilość wód odprowadzanych ze stawów osadowych zależy od utrzymania wielkości zawrotu wody nadosadowej do Działu Przeróbki Mechanicznej oraz od wykorzystania w okresie wiosenno-letnim wód nadosadowych do zasilania sieci zraszającej obiekt stawów osadowych w celu wyeliminowania zjawiska wtórnego pylenia. Ilość wód poflotacyjnych nie przekraczała  $3 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . Pozostała część niewykorzystanej wody, stanowiąca niewielki procent całości, kierowana jest kanałem poflotacyjnym do kanału Dąbrówka i dalej do rzeki Białej, do której kanał wpada w km 4+720 (według ewidencji Regionalnego Zarządu Gospodarki Wodnej w Gliwicach). Rzeka Biała jest ciekim IV rzędu o długości 9 km, lewobrzeżnym dopływem Białej Przemszy, do której uchodzi w km 30.

Badania hydrochemiczne kanału Dąbrówka prowadzono w roku 2012. Wodę do badań pobierano raz w miesiącu (łącznie w 12 terminach) w 3 punktach pomiarowo-kontrolnych: punkt 1 w km 4+800 kanału Dąbrówka – zrzut wód dołowych z kopalni poprzez szyb Dąbrówka, punkt 2 w km 1+600 biegu ciekłu (poniżej drogi krajowej 94), punkt 3 – 50 m przed połączeniem kanału Dąbrówka z rzeką Białą (rys. 1). Powierzchnia zlewni Dąbrówki wynosi  $16,64 \text{ km}^2$ . W górnej części zlewni znajdują się tereny osiedlowe i przemysłowe, poniżej teren użytkowany jest jako grunty leśne. W środkowej części (pomiędzy punktem 1 i 2) znajduje się miejscowość Bolesław, w której zamieszkuje 2500 mieszkańców. Dolna część zlewni użytkowana jest rolniczo z niewielkim udziałem terenów osiedlowych, które mogą stanowić potencjalne źródło zanieczyszczeń badanej wody. Mapę zlewni kanału Dąbrówka opracowano na mapie

topograficznej w skali 1:10000, a granicę zlewni wyznaczono na podstawie Rastrowej Mapy Podziału Hydrograficznego Polski.

W terenie w wyznaczonych punktach pomiarowo-kontrolnych oznaczano odczyn wody za pomocą pehametru CP-104, przewodność elektrolityczną właściwą w 20°C (EC) konduktometrem CC-102, a zawartość tlenu rozpuszczonego i stopień nasycenia wody tlenem za pomocą tlenomierza CO-411. W laboratorium oznaczono zawiesinę ogólną metodą suszarkowo-wagową, substancje rozpuszczone przez odparowanie, stężenie jonów  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  (żelazo ogólne) oraz metali ciężkich Zn i Pb metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) na spektrometrze UNICAM SOLAR 969. Stężenie azotu amonowego ( $\text{N-NH}_4^+$ ), azotynowego ( $\text{N-NO}_2^-$ ) i azotanowego ( $\text{N-NO}_3^-$ ) oraz fosforanów ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) i chlorków (Cl) oznaczono metodą przepływowej analizy kolorymetrycznej na aparacie FIAstar 5000, natomiast siarczany ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) metodą strącaniową. Przy opracowywaniu wyników określono minimalne i maksymalne wartości oraz obliczono średnie arytmetyczne i wartości środkowe (medianę) dla poszczególnych wskaźników. Jakość wody oceniono zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 30 października 2014 roku [32]. Wnioskowanie statystyczne o istotności różnic wartości wskaźników pomiędzy punktami pomiarowo-kontrolnymi przeprowadzono nieparametrycznym testem Kruskala-Wallisa. Po określeniu istotności różnic pomiędzy porównywanymi grupami, dla wytypowanych wskaźników jakości wody, przeprowadzono analizę statystyczną dla par punktów pomiarowo-kontrolnych testem U Manna-Whitney'a na poziomie istotności  $\alpha = 0,05$ . Testy nieparametryczne wybrano ze względu na brak normalności rozkładu większości analizowanych wskaźników zgodnie z wynikami testu Shapiro-Wilka oraz brak równości wariancji określony testem Fishera-Snedecora.

### **3. Charakterystyka obszaru badań**

#### **3.1. Zakład Górniczo-Hutniczy Bolesław S.A.**

W skład Zakładu Górniczo-Hutniczego (ZGH) Bolesław S.A. w Bukownie wchodzi przedsiębiorstwa wydobywczo-przetwórcze, które produkują cynk elektrolityczny i jego stopy. Cynk jest produkowany przede wszystkim z koncentratu blendy cynkowej, otrzymywanej na bazie własnych rud cynkowo-olowianych pozyskiwanych w kopalni Pomorzany. Ostatnim elementem ciągu technologicznego są stawy osadowe

odpadów poflotacyjnych (składowisko odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne). Odpady wytwarzane są podczas procesu wzbogacania rud Zn-Pb w Dziale Przeróbki Mechanicznej Olkusz-Pomorzany, skąd hydrotransportem przesyłane są w rejon stawów. W związku z działalnością ZGH Bolesław odwadnia, a następnie częściowo pobiera wody pochodzące z odwadniania zakładu górniczego na własne potrzeby (cele technologiczne i socjalno-bytowe), część z nich wykorzystywana jest do produkcji wody pitnej przez Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji Sp. z o.o. w Olkusz, a nadmiar niewykorzystanych wód odprowadzany jest głównie przez kanał Dąbrówka do rzeki Białej, a następnie do Białej Przemszy. Kopalnia Pomorzany została oddana do użytku w 1974 roku z projektowaną zdolnością wydobywczą 2 100 000 t·rok<sup>-1</sup> w etapie początkowym. Złoża eksploatowanych rud Zn-Pb zalegają w silnie zawodnionym górotworze. Dodatkowo stosowana tzw. mokra technologia grawitacyjno-flotacyjna przerobu rudy wymusza konieczność odprowadzenia około 130 mln m<sup>3</sup> rocznie wód kopalnianych i ścieków do odbiorników powierzchniowych. W rekordowym okresie w latach 1997–1999 odpompowywano z niej ponad 300 m<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup> wody. Wody zanim zostaną wypompowane na powierzchnię przechodzą przez system osadników w celu minimalizowania ilości zawiesin. System ten składa się z osadników polowych, oddziałowych oraz osadników głównych.

### 3.2. Charakterystyka zlewni kanału Dąbrówka

W związku z napływem wód powierzchniowych oraz podziemnych do wyrobisk kopalni, koniecznym staje się ich wypompowanie na powierzchnię, a miejsca w których to następuje można uznać za nowe źródła cieków. Tak jest w przypadku kanału Dąbrówka, w którym 99% wód pochodzi z odwodnienia zakładu górniczego. Administracyjnie teren zlewni kanału Dąbrówka przynależy do gmin Olkusz, Bolesław, Bukowno i Klucze w północno-zachodniej części województwa małopolskiego. Analizowany obszar położony jest na terenie Garbu Tarnogórskiego zbudowanego z dolomitu kruszczo-nośnego z gniazdami rud ołowiu i cynku, a także srebra i kadmu. Ołów i srebro w rejonie Olkusza były eksploatowane już od XIII wieku [10]. Zlewnia charakteryzuje się niemal zupełnym brakiem wód powierzchniowych i głębokim zaleganiem szczelinowych wód podziemnych. Jest to spowodowane warunkami geologicznymi i hydrogeologicznymi oraz osuszeniem skał wodonośnych, będących wynikiem działalności górniczej.

#### 4. Wyniki badań

W okresie badań odczyn wody kanału Dąbrówka był lekko zasadowy pH od 7,2 do 8,1. Przewodność elektrolityczna właściwa mieściła się w granicach od 573 do 1043  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Przez cały okres badań woda w kanale charakteryzowała się bardzo dobrymi warunkami tlenowymi – średni stopień nasycenia wody tlenem był powyżej 100%, a stężenie tlenu rozpuszczonego nie spadło poniżej 7  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  (tab. 1).

Wartości substancji rozpuszczonych we wszystkich punktach pomiarowo-kontrolnych i terminach pomiaru były wyższe od wartości granicznej (500  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) dla I klasy jakości. Maksymalne ich stężenie wynosiło 712  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Spośród pozostałych wskaźników charakteryzujących zasolenie wody, stężenie siarczanów ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) było na poziomie II klasy jakości. Natomiast średnie stężenie wapnia było bliskie wartości granicznej dla klasy I (89  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  w punkcie 1; 98  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  w punkcie 2 i 99  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  w punkcie 3). Podwyższone stężenie siarczanów i wapnia spowodowane jest mineralogią złóż rud cynku i ołowiu w rejonie olkuskim, które składają z siarczków cynku, ołowiu i żelaza. Wietrzenie chemiczne tych minerałów prowadzi do tworzenia się łatwo rozpuszczalnych form mineralnych, przede wszystkim uwodnionych siarczanów magnezu, wapnia i żelaza. Najwyższe stężenie siarczanów wynosiło 275  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , wapnia ( $\text{Ca}^{2+}$ ) – 118  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , magnezu ( $\text{Mg}^{2+}$ ) – 49  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , sodu ( $\text{Na}^+$ ) – 15  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  i potasu ( $\text{K}^+$ ) – 3,1  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  w punkcie 2, natomiast chlorków ( $\text{Cl}^-$ ) – 32  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  w punkcie 2 i 3.

Na całej długości cieku, spośród badanych biogenów, tylko średnie stężenie azotu azotanowego w punkcie 1 przekroczyło wartość graniczną dla I klasy jakości (tab. 1). Wysokie stężenie N- $\text{NO}_3$  w wodach odpompowywanych z kopalni wynika z faktu, iż zbiornik wód jurajskiego piętra wodonośnego w rejonie Olkusza jest zbiornikiem odkrytym, pozbawionym ważnej pokrywy utworów izolujących [34]. Dodatkowo charakteryzuje się on bardzo dobrymi warunkami przepływu wód podziemnych. Sprawia to, iż z jednej strony zbiornik ten cechuje się bardzo wysoką zasobnością, z drugiej jednak strony jest bardzo podatny na zanieczyszczenia. Duża krasowość tego terenu powoduje największe zagrożenie dla wód podziemnych, głównie przez zanieczyszczenia o znacznej powierzchni oddziaływania pochodzące z obszarów zabudowanych, zwłaszcza tych o nieuporządkowanej gospodarce wodno-ściekowej.


**Tabela 1.** Zakres i średnie wartości wskaźników fizykochemicznych oraz klasa jakości wody kanału Dąbrówka


**Table 1.** Range and mean values of physicochemical indices and water quality class in the Dąbrówka channel


Wskaźnik	Punkt pomiarowo-kontrolny						Wartości dopuszczalne dla klasy [32]	
	1	2	3	1	2	3	I	II
	Zakres			Średnia				
Wskaźnik charakteryzujący stan fizyczny								
ZO [mg·dm <sup>-3</sup> ]	0,0–5,8	0,9–10,9	1,4–14,2	3,5	5,5	6,5	≤ 25	≤ 50
Grupa wskaźników charakteryzujących warunki tlenowe								
TR [mg·dm <sup>-3</sup> ]	7,9–11,1	7,7–11,4	7,4–11,3	9,8	9,6	9,6	≥ 7	≥ 5
SNT [%]	94–113	91–116	92–113	103	102	102	-	
Grupa wskaźników charakteryzujących zasolenie								
EC [μS·cm <sup>-1</sup> ]	573–872	734–996	731–1043	681	810	823	≤ 1000	≤ 1500
SR [mg·dm <sup>-3</sup> ]	524–584	556–712	592–704	553	664	681	≤ 500	≤ 800
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg·dm <sup>-3</sup> ]	141–209	167–275	207–262	181	239	238	≤ 150	≤ 250
Cl <sup>-</sup> [mg·dm <sup>-3</sup> ]	11–30	20–32	26–32	24	27	28	≤ 200	≤ 300
Ca <sup>2+</sup> [mg·dm <sup>-3</sup> ]	78–104	80–118	78–117	89	98	99	≤ 100	≤ 200
Mg <sup>2+</sup> [mg·dm <sup>-3</sup> ]	19–33	16–49	26–43	27	31	33	≤ 50	≤ 100
Na <sup>+</sup> [mg·dm <sup>-3</sup> ]	6–8	9–15	9–14	7	11	11	-	
K <sup>+</sup> [mg·dm <sup>-3</sup> ]	0,9–2,2	1,3–3,1	1,3–3,0	1,6	2,1	2,2	-	
Wskaźnik charakteryzujący zakwaszenie								
Odczyn (pH)	7,2–8,1	7,4–8,1	7,5–8,1	7,7	7,8	7,8	6–8,5	6–9
Grupa wskaźników charakteryzujących warunki biogenne								
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> [mg·dm <sup>-3</sup> ]	0,00–0,17	0,00–0,15	0,00–0,09	0,05	0,05	0,05	≤ 0,2	≤ 0,31
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> [mg·dm <sup>-3</sup> ]	0,00–0,58	0,00–0,94	0,05–0,77	0,09	0,42	0,38	≤ 0,78	≤ 1,56
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> [mg·dm <sup>-3</sup> ]	0,00–0,01	0,00–0,05	0,00–0,05	0,006	0,021	0,026	-	
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg·dm <sup>-3</sup> ]	3,0–4,2	1,0–1,7	0,9–1,6	3,4	1,4	1,3	≤ 2,2	≤ 5
Metale, w tym metale ciężkie								
Fe [mg·dm <sup>-3</sup> ]	0,00–0,43	0,29–0,72	0,43–0,77	0,14	0,60	0,60	-	
Mn [mg·dm <sup>-3</sup> ]	0,00–0,14	0,16–0,40	0,18–0,44	0,04	0,27	0,28	-	
Zn [mg·dm <sup>-3</sup> ]	0,61–1,07	0,45–0,75	0,32–0,65	0,74	0,59	0,48	≤ 1	
Pb [mg·dm <sup>-3</sup> ]	0,015–0,034	0,014–0,024	0,011–0,028	0,023	0,018	0,017	0,0072	


ZO – zawiesina ogólna, TR – tlen rozpuszczony, SNT – stopień nasycenia tlenem,

EC – przewodność elektrolityczna właściwa, SR – substancje rozpuszczone

 stan bardzo dobry – I klasa jakości

 stan dobry – II klasa jakości

 stan chemiczny dobry

 stan chemiczny poniżej dobrego



**Tabela 2.** Porównanie wartości wskaźników fizykochemicznych wody kanału Dąbrówka pomiędzy punktami pomiarowo-kontrolnymi testem nieparametrycznym Kruskala-Wallisa

**Table 2.** Comparison of physicochemical indices of water in the Dąbrówka channel between the control points using Kruskal-Wallis non-parametric test

Wskaźnik	Punkt pomiarowo-kontrolny			Wyniki testu Kruskala-Wallisa	
	1	2	3	Wartość testu	Prawdopodobieństwo testowe
	Mediana				
Wskaźnik charakteryzujący stan fizyczny					
Zawiesina ogólna [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]	3,8	4,6	5,6	1,88	0,39
Grupa wskaźników charakteryzujących warunki tlenowe					
Tlen rozpuszczony [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]	10,0	9,4	9,4	0,06	0,97
Stożek nasycenia tlenem [%]	104	102	100	0,14	0,93
Grupa wskaźników charakteryzujących zasolenie					
Przewodność w 20°C [ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]	<b>669</b>	<b>783</b>	<b>800</b>	<b>9,59</b>	<b>0,008*</b>
Substancje rozpuszczone [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]	<b>552</b>	<b>684</b>	<b>699</b>	<b>15,2</b>	<b>0,0005</b>
$\text{SO}_4^{2-}$ [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]	<b>182</b>	<b>252</b>	<b>240</b>	<b>11,4</b>	<b>0,003</b>
$\text{Cl}^-$ [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]	<b>25</b>	<b>27</b>	<b>28,5</b>	<b>7,51</b>	<b>0,02</b>
$\text{Ca}^{2+}$ [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]	85	92	93	2,77	0,25
$\text{Mg}^{2+}$ [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]	26	28	32	3,72	0,16
$\text{Na}^+$ [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]	7	<b>10,5</b>	<b>11</b>	<b>16,0</b>	<b>0,0003</b>
$\text{K}^+$ [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]	1,6	2,2	2,3	5,0	0,08
Wskaźnik charakteryzujący zakwaszenie					
Odczyn (pH)	7,6	7,7	7,8	0,98	0,61
Grupa wskaźników charakteryzujących warunki biogenne					
$\text{PO}_4^{3-}$ [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]	0,04	0,03	0,05	0,02	0,99
$\text{N-NH}_4^+$ [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]	<b>0,00</b>	<b>0,38</b>	<b>0,28</b>	<b>6,54</b>	<b>0,04</b>
$\text{N-NO}_2^-$ [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]	0,01	0,02	0,03	5,49	0,06
$\text{N-NO}_3^-$ [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]	<b>3,3</b>	<b>1,4</b>	<b>1,2</b>	<b>13,9</b>	<b>0,001</b>
Metale, w tym metale ciężkie					
Fe [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]	<b>0,10</b>	<b>0,66</b>	<b>0,64</b>	<b>14,2</b>	<b>0,0008</b>
Mn [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]	<b>0,03</b>	<b>0,25</b>	<b>0,24</b>	<b>15,4</b>	<b>0,0004</b>
Zn [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]	<b>0,73</b>	<b>0,54</b>	<b>0,46</b>	<b>9,99</b>	<b>0,007</b>
Pb [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]	0,021	0,015	0,013	5,07	0,08

\* *Wytłuszczone wartości oznaczają, że różnice są statystycznie istotne przy  $p < 0,05$*

Odwrotną zależność stwierdzono w przypadku stężeń azotu amonowego i azotynowego, które były kilkukrotnie wyższe w punkcie 2 i 3 niż w miejscu zrzutu wód kopalnianych, ale średnie wartości azotu amonowego mieściły się w I klasie ( $0,78 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ). W okresie badań stężenie fosforanów we wszystkich punktach było poniżej  $0,2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ , a średnia wartość na całej długości kanału Dąbrówka wynosiła  $0,05 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ , czyli wody te spełniały normy I klasy [32].

W pierwszym badanym punkcie, średnie stężenie żelaza ogólnego (jony  $Fe^{3+}$  i  $Fe^{2+}$ ) wynosiło  $0,14 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , natomiast w punkcie 2 i 3 –  $0,60 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Stężenie manganu wahało się od 0 do  $0,44 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Średnie jego stężenie w badanych wodach, podobnie jak w przypadku żelaza, było najwyższe w punkcie 2 i 3. W wodzie kanału Dąbrówka stwierdzono, że średnie wartości cynku były niższe od wartości dopuszczalnej ( $1 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) w wodach powierzchniowych. W punkcie 1 położonym za zrzutem wód dołowych z kopalni, średnie stężenie tego pierwiastka wynosiło  $0,74 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , lecz w okresie badań jednorazowo odnotowano wartość  $1,07 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  przekraczającą dopuszczalną. W każdej badanej próbce wody stężenie ołowiu było powyżej  $0,0072 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , co spowodowało, że na całej długości kanału Dąbrówka stan chemiczny wody był poniżej dobrego (tab. 1).

**Tabela 3.** Istotność różnic wartości wskaźników wody pomiędzy parami punktów pomiarowo-kontrolnymi – różnica pomiędzy medianami oraz prawdopodobieństwo testu nieparametrycznego U Manna-Whitney’a  
**Table 3.** Significance of differences of water indicators values between individual control points – difference between medians and probability of non-parametric Mann-Whitney U-test

Punkt	EC			SR			$SO_4^{2-}$			Cl <sup>-</sup>		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	×	<b>0,009</b>	<b>0,009</b>	×	<b>0,002</b>	<b>0,001</b>	×	<b>0,012</b>	<b>0,001</b>	×	0,066	<b>0,012</b>
2	<b>114</b>	×	0,495	<b>132</b>	×	0,141	<b>70</b>	×	0,834	2	×	0,318
3	<b>131</b>	17	×	<b>147</b>	15	×	<b>58</b>	-12	×	<b>3,5</b>	1,5	×
Punkt	Na <sup>+</sup>			N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>			N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			Fe		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	×	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>	×	<b>0,015</b>	<b>0,045</b>	×	<b>0,002</b>	<b>0,002</b>	×	<b>0,002</b>	<b>0,001</b>
2	<b>3,5</b>	×	0,529	<b>0,38</b>	×	0,898	<b>-1,9</b>	×	0,338	<b>0,56</b>	×	0,793
3	<b>4,0</b>	0,5	×	<b>0,28</b>	-0,10	×	<b>-2,1</b>	-0,2	×	<b>0,54</b>	-0,02	×
Punkt	Mn			Zn								
	1	2	3	1	2	3						
1	×	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>	×	0,052	<b>0,005</b>						
2	<b>0,22</b>	×	0,793	-0,19	×	0,083						
3	<b>0,21</b>	-0,01	×	<b>-0,27</b>	-0,08	×						

EC – przewodność elektrolityczna właściwa; SR – substancje rozpuszczone

różnica pomiędzy medianami

×	×	×
×	×	×
×	×	×

prawdopodobieństwo testowe

\* Wytłuszczenie wartości oznacza, że różnice są statystycznie istotne przy  $p < 0,05$

Analiza statystyczna wykonana testem nieparametrycznym Kruskala-Wallisa wykazała, że wartości wskaźników jakości wody różnią się statystycznie istotnie pomiędzy punktami pomiarowo-kontrolnymi w przypadku: przewodności elektrolitycznej właściwej, substancji rozpuszczonych, siarczanów, chlorków, sodu, azotu amonowego i azotanowego, żelaza, manganu i cynku (tab. 2).

Na podstawie analizy przeprowadzonej testem nieparametrycznym U Manna-Whitney'a stwierdzono statystycznie niższe wartości przewodności elektrolitycznej właściwej, substancji rozpuszczonych, siarczanów, sodu, azotu amonowego, żelaza i manganu oraz wyższe wartości stężenia azotu azotanowego w punkcie 1 w stosunku do punktów w środkowym i dolnym biegu. Statystycznie istotnie wyższe stężenia chlorków oraz niższe stężenia cynku wystąpiły w punkcie 3 w stosunku do punktu 1 (tab. 3).

## **5. Wnioski**

Na podstawie klasyfikacji elementów fizykochemicznych wspierających elementy biologiczne określono, że woda na całej długości badanego kanału Dąbrówka spełnia wymogi klasy II. W przypadku klasyfikacji chemicznej dokonanej na podstawie analizy stężeń ołowiu wody te zakwalifikowano do stanu poniżej dobrego.

W górnej części kanału Dąbrówka wody charakteryzowały się statystycznie niższym stężeniem wskaźników zasolenia, azotu amonowego oraz żelaza i manganu, a wyższym stężeniem cynku oraz azotu azotanowego.

Na prawie 5 kilometrowym odcinku kanału Dąbrówka zaobserwowano tendencje spadkową stężenia azotu azotanowego, co zadecydowało o zmianie klasy jakości wody z II na I. Również w przypadku stężenia cynku i ołowiu stwierdzono niższe wartości w miejscu ujścia kanału do rzeki Białej, ale nie miały one wpływu na poprawę oceny stanu chemicznego badanej wody.

## Literatura

1. **Bauerek A., Łączny J. M.:** *Zanieczyszczenie wód splywu powierzchniowego ze skarpy osadnika odpadów poflotacyjnych rud Zn-Pb typu doliny Mississippi w Bolesławiu k. Olkusza*. Przegląd Geologiczny. 58(1), 54–59 (2010).
2. **Bogdał A., Kanownik W., Wiśnios M.:** *Zmiany wartości i stężeń fizykochemicznych wskaźników jakościowych wód rzeki Prądnik-Białucha (Wyżyna Krakowsko-Częstochowska)*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna. 8, 358–361 (2012).
3. **Boyacioglu H.:** *Utilization of environmetric & index methods as water quality comparative assessment tools focusing on heavy metal content*. Archives of Environmental Protection. 38(3), 17–28 (2012).
4. **Cabala J., Tepe L.:** *Metalliferous Constituents of Rhizosphere Soils Contaminated by Zn–Pb Mining in Southern Poland*. Water Air Soil Pollut. 178, 351–362 (2007).
5. **Cabala J., Zogala B., Dubiel R.:** *Geochemical and Geophysical Study of Historical Zn-Pb Ore Processing Waste Dump Areas (Southern Poland)*. Polish J. of Environ. Stud. 17(5), 693–700 (2008).
6. **Gozzard E., Mayes W.M., Potter H.A.B., Jarvis A.P.:** *Seasonal and spatial variation of diffuse (non-point) source zinc pollution in a historically metal mined river catchment, UK*. Environmental Pollution. 159, 3113–3122 (2011).
7. **Harat A., Grmela A.:** *Wpływ wód kopalnianych Górnośląskiego Zagłębia Węglowego na zmiany jakości wody w rzece Olza w latach 2000–2007*. Monitoring Środowiska Przyrodniczego. 9, 57–62 (2008).
8. **Kanownik W., Kowalik T., Bogdał A., Ostrowski K.:** *Quality categories of stream waters included in a small retention program*. Pol. J. of Environ. Stud. 22(1), 159–165 (2013).
9. **Kiedrzyńska E., Urbaniak M., Kiedrzyński M., Skłodowski M., Zalewski M.:** *Punktowe źródła zanieczyszczeń jako zagrożenie dla jakości wód Pilicy*. Gaz Woda i Technika Sanitarna. 6, 254–256 (2012).
10. **Kondracki J.:** *Geografia regionalna Polski*. PWN Warszawa 2013.
11. **Kosińska K., Miśkiewicz T.:** *Precipitation of heavy metals from industrial wastewaters by *Desulfovibrio Desulfuricans**. Environmental Engineering Protection. 38(2), 52–60 (2012).
12. **Kowalewski Z.:** *Implementation of Water Framework Directive principles in Polish legislation*. Geomatics and Environmental Engineering. 3(3), 67–73 (2009).
13. **Koźlak W.:** *Badania układów „szkła wodne sodowe – wybrane sole ołowiu” dla oceny możliwości zastosowania krzemianów do usuwania jonów  $Pb^{2+}$  z zanieczyszczonych ekosystemów wodnych*. Journal of Ecology and Health. 15(3), 115–121 (2011).

14. **Lackóová L., Halászová K., Pokrývková J., Stred'anský J.:** *Environmental impacts in Slovak Republic*. ENVIRO 2013, ISBN 978-80-552-1101-5, Slovenská poľnohospodárska univerzita. 107–113 (2013).
15. **Macklin M. G., Hudson-Edwards K. A., Dawson E. J.:** *The significance of pollution from historic metal mining in the Pennine ore fields on river sediment contaminant fluxes to the North Sea*. *The Science of the Total Environment*. 194/195, 391–397 (1997).
16. **Majewski W.:** *Światowy dzień wody*. *Gospodarka Wodna*. 3, 97–100 (2012).
17. **Mayes W.M., Potter H.A.B., Jarvis A.P.:** *Inventory of aquatic contaminant flux arising from historical metal mining in England and Wales*. *Science of the Total Environment*. 408, 3576–3583 (2010).
18. **Melcer B., Olejnik M.:** *Wpływ wybranych czynników na zanieczyszczenia związkami biogennymi powierzchniowych wód płynących w zlewni Baryczy*. *Acta. Sci. Pol. Formatio Circumiectus*. 5 (2), 59–71 (2006).
19. **Mesci B.:** *Adsorptive removal of zinc by bentonite: application of time series modeling method*. *Archives of Environmental Protection*. 37 (3), 101–113 (2011).
20. **Mizera A.:** *Znaczenie wody w środowisku człowieka – gospodarowanie zasobami i ochrona*. *Aura*. 6, 8–11 (2008).
21. **Nocoń W., Nocoń K., Barbusiński K., Kernert J.:** *The influence of zinc-lead ore mining industry on the level of Biała Przemsza bottom sediments contamination*. *Architecture Civil Engineering Environment*. 1, 65–70 (2012).
22. *Operat wodno-prawny dla ZGH Bolesław S.A. na odwodnienie, pobór oraz odprowadzenie wód z odwodnienia zakładu górnictwa, wód poflotacyjnych ze stawów osadowych i oczyszczonych ścieków bytowych poprzez Kanał Dąbrówka do rzeki Białej*. Fundacja „Nauka i Tradycje Górnicze” z siedzibą na Wydziale Górnictwa i Geoinżynierii Akademii Górniczo-Hutniczej im St. Staszica w Krakowie, Kraków 2007.
23. **Pasieczna A.:** *Wpływ przemysłu na środowisko przyrodnicze regionu śląsko-krakowskiego*. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*. 24(2/2), 67–85 (2008).
24. **Pasieczna A., Dusza-Dobek A., Markowski W.:** *Wpływ górnictwa węgla kamiennego i hutnictwa metali na jakość wód Białej Przemszy i Bobrka*. *Górnictwo i Geologia*. 5(4), 181–190 (2010).
25. **Pawłowski L.:** *Role of environmental monitoring in implementation of sustainable development*. *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection)*. 13, 333–345 (2011).
26. **Policht-Latawiec A., Bogdał A., Kanownik W., Kowalik T., Ostrowski K., Gryboś P.:** *Jakość i walory użytkowe wody małej rzeki fliszowej*. *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection)*. 16, 546–562 (2014).

27. Policht-Latawiec A., Kanownik W.: *Zawartość metali ciężkich w osadach dennych zbiornika wodnego Domaniów*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna. 18, 351–353 (2012).
28. Policht-Latawiec A., Kanownik W., Łukasik D.: *Wpływ zanieczyszczeń punktowych na jakość wody rzeki San*. Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich. 4(1), 253–269 (2013).
29. Policht-Latawiec A., Kapica A.: *Wpływ kopalni węgla kamiennego na jakość wody rzeki Wisły*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 15 (3), 333–345 (2013).
30. Rajda W., Kanownik W.: *Some water quality indices in small water-courses in urbanized areas*. Archives of Environmental Protection. 33(4). 31–38 (2007).
31. Rak J., Tchórzewska-Cieślak B.: *Zapobieganie szkodom w środowisku wodnym*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna. 10, 399–402 (2011).
32. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 30 października 2014 roku w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz. U. 2014, poz. 1482).
33. Szczepka M.: *Plany gospodarowania wody w obszarach dorzeczy*. Aura. 5, 9–12 (2009).
34. Żurek A., Czop M., Motyka J.: *Azotany w wodach jurajskiego piętra wodonośnego w rejonie Olkusza*. Geologia. 36(1), 109–134 (2010).

## **Changes of Physicochemical Indices of the Dąbrówka Channel Water Caused by the Activity of Zinc and Lead Ore Mines**

### **Abstract**

The paper presents changes of physicochemical indices of water in the Dąbrówka channel which is the receiving water of waters originating in the first place from drainage of zinc and zinc ores mines from ZGH Bolesław Company in Bukowno. Mining wastewaters are treated as a specific kind of sewage which do not form during a technological process but are the natural outcome of conducted mining activity. Beside mining wastewaters pumped out from the Pomorzany mine, the Dąbrówka channel drains also post-floatation waters from tailings ponds and runoffs from industrial wastes heaps. Hydrochemical tests were conducted in 2012. Water for analyses was collected once a month (total of 12 dates) in 3 control points: point 1 – at km 4+800 of the Dąbrówka channel – discharge of mining waters from the mine through the Dąbrówka shaft, point 2

– at 1+600 of the watercourse (below the national road 94), point 3 – at 3–50 m before the confluence of the Dąbrówka channel and the Biała River. The area of the Dąbrówka catchment is 16.64 km<sup>2</sup>. Settlement and industrial areas are situated in the upper part of the catchment, the area below is used as forest grounds. Bolesław town is situated in the central part (between points 1 and 2). The lower part of catchment is managed for agriculture with a minor share of settlement areas. Hydrochemical tests conducted on site comprised measurement of water pH, electrolytic conductivity (EC), dissolved oxygen concentration and degree of water saturation with oxygen. Laboratory assessments comprised total suspended solids by drying and weighing method, total dissolved solids by evaporation, concentrations of Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> (total iron) and heavy metals Zn and Pb by means of atomic absorption spectrometry (ASA) on UNICAM SOLAR 969 spectrometer. Concentration of ammonium nitrogen (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), nitrite (N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) and nitrate (N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) nitrogen as well as phosphates (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) and chlorides (Cl<sup>-</sup>) were determined using flow colorimetric analysis on FIAstar 5000 apparatus, whereas sulphate (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) concentration was assessed by precipitation method. Quality of the Dąbrówka channel water was estimated in compliance with the Regulation of the Minister of the Environment of 30 October 2014. Statistical inference about the significance of differences between the indices values among the control points was conducted using Kruskal-Wallis non-parametric test and then by non-parametric Mann-Whitney U-test on the significance level  $\alpha = 0.05$ . On the basis of the investigations it was determined that water along the whole length of the Dąbrówka channel does meet the requirements of class II. Because of high concentration of lead, the water was classified to the state below good. The mining wastewater discharged from the zinc and lead ore mines was characterized by statistically lower concentrations of salinity indices, ammonium, and Fe and Mn, but higher content of heavy metals (Zn) and nitrate nitrogen than waters in the lower course of the channel.

**Słowa kluczowe:**

jakość wody, metale ciężkie, zanieczyszczenia

**Keywords:**

water quality, heavy metals, pollutions