

IDENTYFIKACJA ŹRÓDEŁ MINERALIZACJI WÓD PODZIEMNYCH W WARUNKACH DRENAŻU GÓRNICZEGO KOPALŃ LEGNICKO-GŁOGOWSKIEGO OKRĘGU MIEDZIOWEGO (LGOM)

THE IDENTIFICATION OF SOURCES OF GROUNDWATER MINERALIZATION UNDER MINE DRAINAGE CONDITIONS IN THE LEGNICA-GŁOGÓW COPPER DISTRICT (LGCD) AREA

MARIUSZ MAĐRALA¹

Abstrakt. Ustalenie źródeł mineralizacji wód podziemnych w warunkach drenażu górniczego wymaga skutecznego schematu klasyfikacji danych hydrochemicznych w jednorodne grupy. W artykule zastosowano techniki interpretacji hydrochemicznej obejmujące metody graficzne, wskaźniki hydrochemiczne i statystyki wielowymiarowe. Analizy chemiczne wód dopływających do wyrobisk poddano selekcji, obliczając błędy bilansu jonowego. Do obliczeń indeksów nasycenia wód względem wybranych faz mineralnych użyto programu PHREEQC. Bardzo przydatne i efektywne w identyfikacji źródeł mineralizacji różnych populacji wód kopalnianych, reprezentujących odmienne środowiska hydrogeochemiczne, okazały się metody analizy solanek złożowych towarzyszących strukturom roponośnym. Wody drenażowe z kopalń LGOM pochodzą z ewaporacji wody morskiej i/lub z ługowania ewaporatów przez wody paleoinfiltracyjne, które częściowo są rozcieńczane przez wody infiltracyjne. W analizowanych wodach stwierdzono wzbogacenie w Ca^{2+} oraz zubożenie w Mg^{2+} i SO_4^{2-} , prawdopodobnie na skutek dolomitizacji, rozpuszczania anhydrytu oraz redukcji siarczanów.

Słowa kluczowe: drenaż górniczny, typy hydrochemiczne wód, chemiczne wskaźniki genezy.

Abstract. The determination of sources of groundwater mineralization under mining drainage requires an effective chart for the classification of hydrochemical data into homogeneous groups. The study makes use of hydrochemical interpretation techniques including graphic methods, ion ratios and multidimensional statistics. The database of chemical analyses of the waters feeding the mine excavations was subject to selection by the calculation of the ion balance errors. PHREEQC program was used for the calculation of the saturation index of waters with regard to selected mineral phases. Very useful and effective in the identification of mineralization sources of various populations of mine waters representing different hydrochemical environments was the use of the method of analyses of oilfield waters. Drainage water originated from seawater evaporation and/or from the leaching of evaporites by paleoinfiltrative waters which are partly subject to dilution by infiltrative waters. The analyzed waters were determined to show decreased Ca^{2+} and reduced of Mg^{2+} and SO_4^{2-} concentrations, probably as a result of dolomitization, dissolution of anhydrite and reduction of sulphates.

Key words: mining drainage, hydrochemical water types, chemical origin indicators.

WSTĘP

Eksploatacja górnicza jest zasadniczym czynnikiem wpływającym na zmiany naturalnego środowiska hydrogeochemicznego utworów wodonośnych Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego (LGOM). Wody kopalniane, stanowiące mieszaninę wód pochodzących z różnych fragmentów górotworu, charakteryzują się znacznym róż-

nicowaniem warunków hydrochemicznych. Dotychczasowe metody interpretacji chemizmu wód drenażowych opierały się głównie na przestrzennej charakterystyce jonowych typów wód oraz wskaźników hydrochemicznych. Głównym celem artykułu jest próba identyfikacji procesów kształtujących mineralizację wód kopalnianych na obszarze LGOM na podstawie wydzielenia subpopulacji reprezentujących odmienne środowiska hydrogeochemiczne z zastosowa-

¹ Uniwersytet Wrocławski, Instytut Nauk Geologicznych, pl. Maksa Borna 9, 50-204 Wrocław; e-mail: mariusz.madralla@uwr.edu.pl.

niem grupowania statystycznego. W przypadku zagadnień hydrochemicznych statystyki wielowymiarowe pozwalają na klasyfikowanie próbek wód według podobieństw lub różnic pomiędzy nimi (Güler i in., 2002). Do interpretacji wydzielonych subpopulacji wód użyto metod stosowanych podczas ustalania genezy solanek towarzyszących ropie naftowej. Zaletą przeprowadzonych obliczeń hydrochemicznych, z uwagi na wysoką mineralizację części analizowanych wód, jest zastosowanie modelu Pitzera (1979) w celu określenia rzeczywistych aktywności jonów.

METODY BADAŃ

Interpretację hydrochemiczną przeprowadzono na podstawie wyników 2465 archiwalnych analiz chemicznych (z lat 1968–2011) wód kopalnianych, w większości wykonanych w akredytowanym laboratorium KGHM SA. Zakres analiz obejmował badania pH, zasadowości, twardości, PEW, mineralizacji oraz makroskładników. Ze względu na ograniczony dostęp do punktów monitoringowych pobór próbek odbywał się jednorazowo z otworów wiertniczych oraz naturalnych wypływów położonych w wyrobiskach górniczych kopalń: Lubin, Polkowice, Rudna i Sieroszowice. Do wydzielenia subpopulacji wód drenażowych wykorzystano algorytm analizy skupień oparty na wyznaczeniu odległości euklidesowych i metodzie Warda (StatSoft, 2006) oraz metodę k-średnich (Bezdek, 1981). Do charakterystyki poszczególnych subpopulacji wykorzystano procentowe udziały głównych jonów oraz wskaźniki hydrochemiczne. W interpretacji genetycznej wód podziemnych posłużono się metodą interpretacji stężeń wybranych jonów w odniesieniu do linii ewaporacji wody morskiej (SET) (Carpenter, 1978, Collins, 1975) oraz krzywą regresji BFL (Davisson, Criss, 1996). Ze względu na wysoką mineralizację wód kopalnianych, indeksy nasycenia SI wód względem wybranych faz mineralnych obliczono programem PHREEQC z zastosowaniem bazy pitzer.dat (Parkhurst, Appelo, 1999). W obliczeniach współczynników korelacji w poszczególnych subpopulacjach wód drenażowych stosowano poziom istotności $\alpha = 0,05$.

WARUNKI HYDROGEOLOGICZNE

Obszar występowania złoża rud miedzi stanowi północno-zachodnią część monokliny przedsudeckiej oddzielonej strefą uskokową środkowej Odry od bloku przedsudeckiego. Pod względem hydrogeologicznym na obszarze LGOM można wyróżnić cztery piętra wodonośne – czwartorzędowe, neogeńsko-paleogeńskie, permskie i triasowe (Kleczkowski i in., 1996). Poziomy wodonośny w utworach neogenu, paleogenu, triasu i cechsztynu wykazują znaczącą więź hydrauliczną poprzez uskoki i kontakty sedymentacyjne (fig. 1). Główną rolę w kształtowaniu dopływu wód do wyrobisk kopalń LGOM odgrywa szczelinowo-krasowy cechsztyński poziom wodonośny wapienia podstawowego

i dolomitu głównego oraz pozostające z nim w łączności hydraulicznej poziomy pstrego piaskowca i oligocenu (Bocheńska, 1988; Bocheńska, Fiszer, 1988; Bocheńska in., 2000).

CHARAKTERYSTYKA ŚRODOWISK HYDROGEOCHEMICZNYCH

Analiza skupień wyników analiz chemicznych oparta na procentowym udziale głównych jonów oraz wskaźnikach hydrochemicznych umożliwiła wydzielenie czterech subpopulacji (grup) wód kopalnianych odpowiadających odmiennym środowiskom hydrochemicznym (tab. 1). Grupa 1 (najliczniejsza) obejmuje wody dominującego typu Cl–Na oraz śladowo występującego typu Cl–Na–Ca. Grupę 1 cechują wartości wskaźnika $0,66 < r_{Na/Cl} < 0,98$, przy mineralizacji 13,3–320,0 g/dm³, co wskazuje na równorzędny udział wód reliktowych oraz strefy utrudnionej wymiany (fig. 2), w których kształtowaniu możliwa jest wymiana jonowa ($0,38 < r_{Na/(Na+Cl)} < 0,5$). Obliczone wartości $r_{Ca/(Ca+SO_4)} > 0,5$ i $r_{(Mg+Ca)/SO_4} > 1,2$ wykluczają rozpuszczanie skał węglanowych oraz siarczanowych. Potwierdzają to wskaźniki nasycenia dla kalcytu i dolomitu $SI > 0,5$, a w przypadku anhydrytu $-0,01 < SI_a < -0,9$ sugeruje potencjalne rozpuszczanie. Niedobór Mg^{2+} względem Ca^{2+} [$r_{Mg/(Ca+Mg)} < 0,5$] jest wywołany prawdopodobnie procesem wymiany jonowej (Hounslow, 1995). Wody tej grupy dominują w kopalniach Rudna i Sieroszowice, rozpoznano je na głębokościach 505–1090 m n.p.m. Grupa 2 zawiera powszechnie współwystępujące wody typu Cl–Na i Cl–Na–Ca oraz występujące podrzędnie typ Cl–SO₄–Na–Ca. Wody tej grupy wykazują zmienną mineralizację 0,5–145,0 g/dm³ oraz stosunek $0,58 < r_{Na/Cl} < 0,94$ (fig. 2), charakterystyczny dla rozcieńczonych wód reliktowych i strefy utrudnionej wymiany z możliwym udziałem wymiany jonowej [$0,27 < r_{Na/(Na+Cl)} < 0,63$]. Wartości $r_{Ca/(Ca+SO_4)} > 0,59$ i $r_{(Mg+Ca)/SO_4} > 2,8$ ujawniają deficyt Mg^{2+} i Ca^{2+} wobec SO_4^{2-} , wykluczając związki tych jonów z rozpuszczaniem skał węglanowych i siarczanowych. Wskaźniki SI wskazują na stan przesylenia względem kalcytu i dolomitu, natomiast dla anhydrytu i gipsu daje się zauważyć stan nienasycenia ($-2,08 < SI_a < -0,02$; $-1,73 < SI_g < 0,2$). Wody tej grupy stwierdzono w kopalniach Sieroszowice, Rudna i Polkowice na głębokości 376–975 m n.p.m. Wody typu Cl–Na i SO₄–Cl–Ca–Na o wysokiej mineralizacji (81–236 g/dm³) oraz stosunku $0,75 < r_{Na/Cl} < 0,89$ (fig. 2) zaklasyfikowano do grupy 3. Reprezentują one wyłącznie wody reliktowe o nieznacznej zmienności stężeń Na⁺ i Cl⁻. Stosunki $0,94 < r_{Ca/(Ca+SO_4)} < 0,97$ i $r_{(Mg+Ca)/SO_4} > 14$ wykluczają rozpuszczanie skał węglanowych i siarczanowych, daje się jednak zauważyć nadmiar Ca^{2+} względem Mg^{2+} [$r_{Mg/(Ca+Mg)} < 0,5$], co może sugerować proces wymiany jonowej. Grupa 3 prawie wyłącznie jest spotykana na obszarze kopalni Sieroszowice na głębokości 620–1080 m n.p.m. Największe zróżnicowanie genetyczne wykazują wody grupy 4 o wartościach stosunku $0,6 < r_{Na/Cl} < 4,52$ (fig. 2) i najniższej mineralizacji

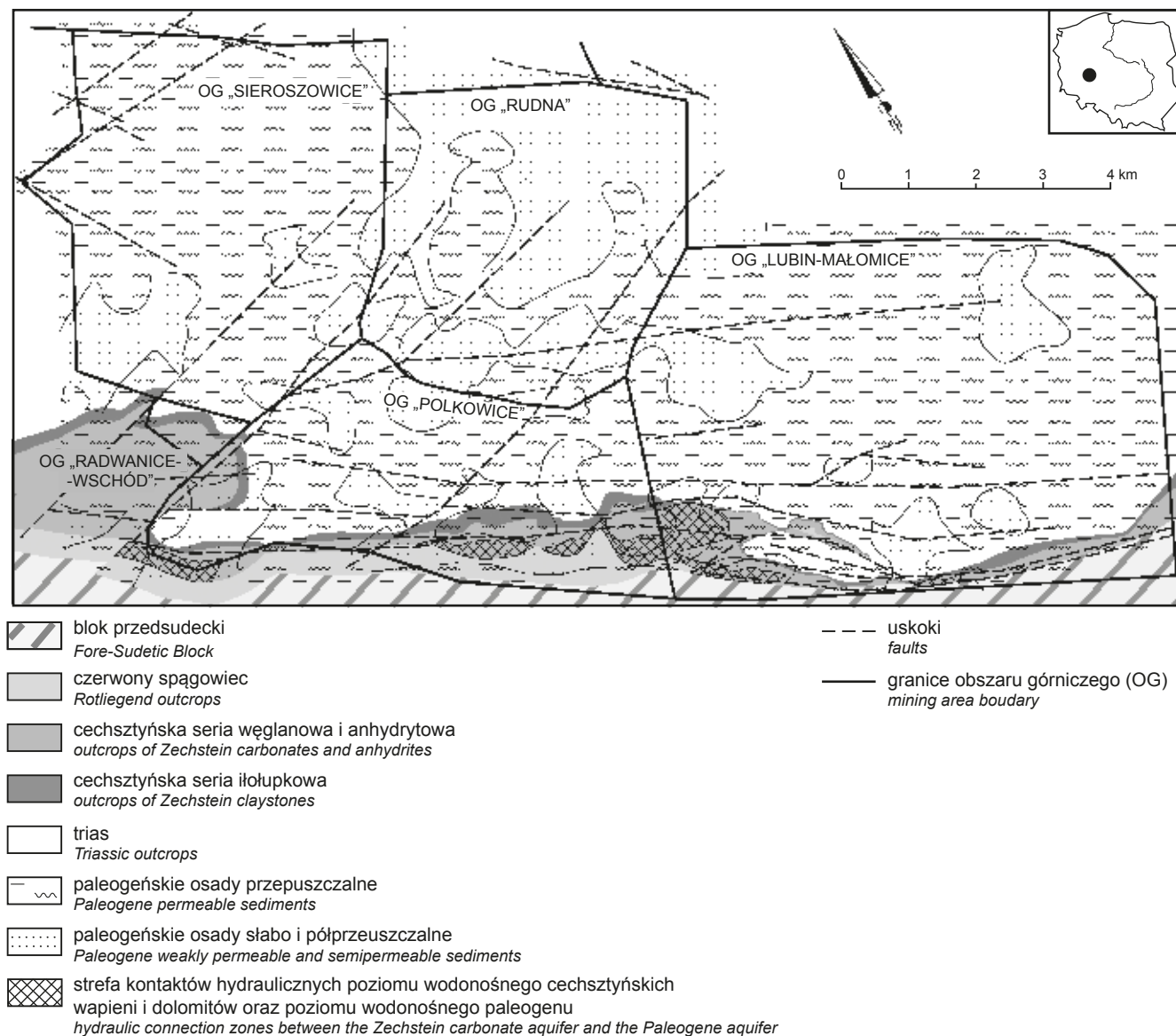


Fig. 1. Mapa kontaktów hydraulicznych na obszarze kopalń LGOM

Hydraulic connection map of the LGCD mining area

0,4–91,0 g/dm³. Wartości wskaźnika $r_{Na/Cl} > 1$ oraz najwyższe udziały jonów HCO₃⁻, charakterystyczne dla blisko 70% wód tej grupy, wskazują na dopływ wysłodzonych wód infiltracyjnych. Potwierdzeniem dla tego procesu jest strefa kontaktu hydraulicznego poziomu oligoceńskiego z cechsztyńskim na obszarze wychodni permu pod kompleksem kenozoicznym. Pozostałe wody grupy 4, o niskich wartościach wskaźnika $r_{Na/Cl}$ oraz mineralizacji chlorkowej powyżej 200 mval/dm³, należą do wód reliktowych lub utrudnionej wymiany. Zasadniczymi typami hydrochemicznym w grupie 4 są SO₄-Cl-Ca-Na i Cl-SO₄-Ca-Na, występujące w przewadze nad typami SO₄-Ca-Na oraz SO₄-HCO₃-Ca-Na. Wymienione typy hydrochemiczne niejednokrotnie występują ze znaczącym udziałem jonów Mg²⁺. Stosunki $0,21 < r_{Ca/(Ca+SO_4)} < 0,63$; $0,79 < r_{(Mg+Ca)/SO_4} < 2,31$ oraz $0,01 < r_{Mg/(Ca+Mg)} < 0,48$ wskazują na usuwanie

z roztworu jonów Ca²⁺ na skutek dolomityzacji z jednoczesnym rozpuszczaniem skał siarczanowych. Prawdopodobieństwo rozpuszczania anhydrytów potwierdzają wartości wskaźnika nasycenia dla anhydrytu $-2,07 < SI_a < -0,12$. Wody grupy 4 stwierdzono w kopalniach Polkowice, Sieroszowice i Lubin na głębokości 292–638 m n.p.m.

IDENTYFIKACJA ŹRÓDEŁ MINERALIZACJI WÓD

Do identyfikacji źródeł mineralizacji wód drenażowych z kopalń LGOM wykorzystano interpretację hydrochemicznych zależności pomiędzy stężeniami jonów a wybranymi właściwościami analizowanych roztworów. Pierwszych informacji dostarcza analiza zależności stężeń Ca²⁺ od Cl⁻ na tle linii ewaporacji – rozcieńczenia wody morskiej

Tabela 1

Wartości średnie i odchylenia standardowe właściwości hydrochemicznych w wodach drenażowych kopalń LGOM

Mean values and standard deviations of selected hydrochemical parameters for the drainage waters of LGCD mines

Zmienna	Grupa 1 (n = 1129)		Grupa 2 (n = 400)		Grupa 3 (n = 24)		Grupa 4 (n = 911)	
	średnia	SD	średnia	SD	średnia	SD	średnia	SD
% Na ⁺	84,35	2,73	74,48	10,31	80,56	3,72	34,97	13,66
% K ⁺	0,63	0,22	0,60	0,41	0,62	0,77	0,86	0,53
% Mg ²⁺	3,66	0,96	5,93	2,83	3,50	0,72	12,15	4,20
% Ca ²⁺	11,35	2,02	18,97	7,80	15,28	3,29	51,95	12,37
% Cl ⁻	97,51	0,54	91,36	6,13	98,99	0,37	33,12	19,06
% SO ₄ ²⁻	2,39	0,51	7,89	4,45	0,92	0,25	56,72	16,93
% HCO ₃ ⁻	0,10	0,04	0,75	2,83	0,08	0,30	79,18	135,81
rNa/(Na+Cl)	0,46	0,01	0,45	0,03	0,45	0,01	0,54	0,07
rNa/Cl	0,86	0,03	0,81	0,09	0,81	0,04	1,23	0,41
rCa/(Ca+SO ₄)	0,83	0,02	0,72	0,04	0,94	0,02	0,48	0,06
rMg+Ca/SO ₄	6,41	1,11	3,46	0,71	21,52	6,92	1,20	0,29

% – udział jonów w % meq/dm³ / ion content in % meq/dm³

(SET). Położenie punktów obrazujących badane wody powyżej linii SET oznacza wzbogacenie roztworów w jony Ca²⁺ w stosunku do wody morskiej (fig. 3A). Szczególnie wyraźnie można to zauważyć w wodach grup 1 i 3, które cechuje brak korelacji pomiędzy jonami Ca²⁺ a Cl⁻. Można na tej podstawie wnioskować, że część jonów wapniowych może pochodzić z rozpuszczania cechsztyńskich skał

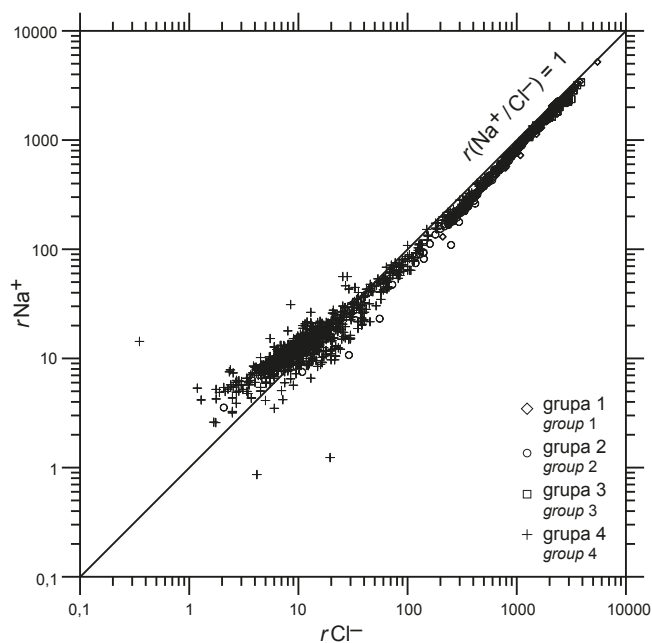


Fig. 2. Zależność wskaźników $rNa^+ - rCl^-$ (meq/dm³) w wodach drenażowych kopalń LGOM

$rNa^+ - rCl^-$ (meq/dm³) relationship in mine water of LGCD mines

siarczanowych. Natomiast wyraźna korelacja pomiędzy jonami Ca²⁺ a Cl⁻ cechuje wody grup 2 i 4 (odpowiednio $y = 0,04x + 1642,4$, $r = 0,75$ i $y = 0,8x + 498,8$, $r = 0,72$). W obydwu grupach można zaobserwować mniej stromy przebieg krzywej regresji w stosunku do linii SET, który świadczy o wolniejszym wzroście stężeń Ca²⁺ niż wynikałoby z parowania wody morskiej (fig. 3A). Obserwowany model może wskazywać zubożenie analizowanych roztworów w Ca²⁺ na skutek wymiany jonowej. Pomiędzy koncentracjami Cl⁻ a SO₄²⁻ w grupach 1–4 brak jest widocznej korelacji, co wiąże się z innym pochodzeniem siarczanów niż z ewaporacji wody morskiej (fig. 3B). Położenie punktów grup 1–3 poniżej linii SET świadczy o ich zubożeniu w siarczany w stosunku do wody morskiej. Siarczany w wodach reliktowych, o wysokiej mineralizacji, mogą w obecności materii organicznej ulegać redukcji do siarczków (Appelo, Postma, 2002). Występowanie silnie redukcyjnego środowiska w skałach cechsztynu potwierdza obecność siarkowodoru i bituminów stwierdzona w anhydrytach kopalń Sieroszowice i Rudna (Kijewski i in., 2012). Większość analizowanych wód, z wyjątkiem grupy 4, wykazuje deficyt siarczanów przy równoczesnym wzbogaceniu w jony Ca²⁺ (fig. 4A). Natomiast punkty przedstawiające wody grupy 4 i częściowo 2 leżą powyżej linii SET. Wody o wyższych stężeniach SO₄²⁻ niż wynikałoby z modelu ewaporacji wody morskiej należałoby wiązać z rozpuszczaniem skał siarczanowych, głównie anhydrytu. Ewentualny brak korelacji stężeń Mg²⁺ i Cl⁻ w wodach grup 1–3 świadczy o genezie niezwiązanej z parowaniem wody morskiej (fig. 4B). W badanych wodach występuje efekt zubożenia w jony Mg²⁺ w stosunku do wody morskiej. Natomiast w wodach grupy 4 daje się zauważyć nieznaczny wzrost stężeń Mg²⁺ i Cl⁻ ($y = 0,01x + 68,48$, $r = 0,55$), przy czym linia regresji przecina linię SET poniżej

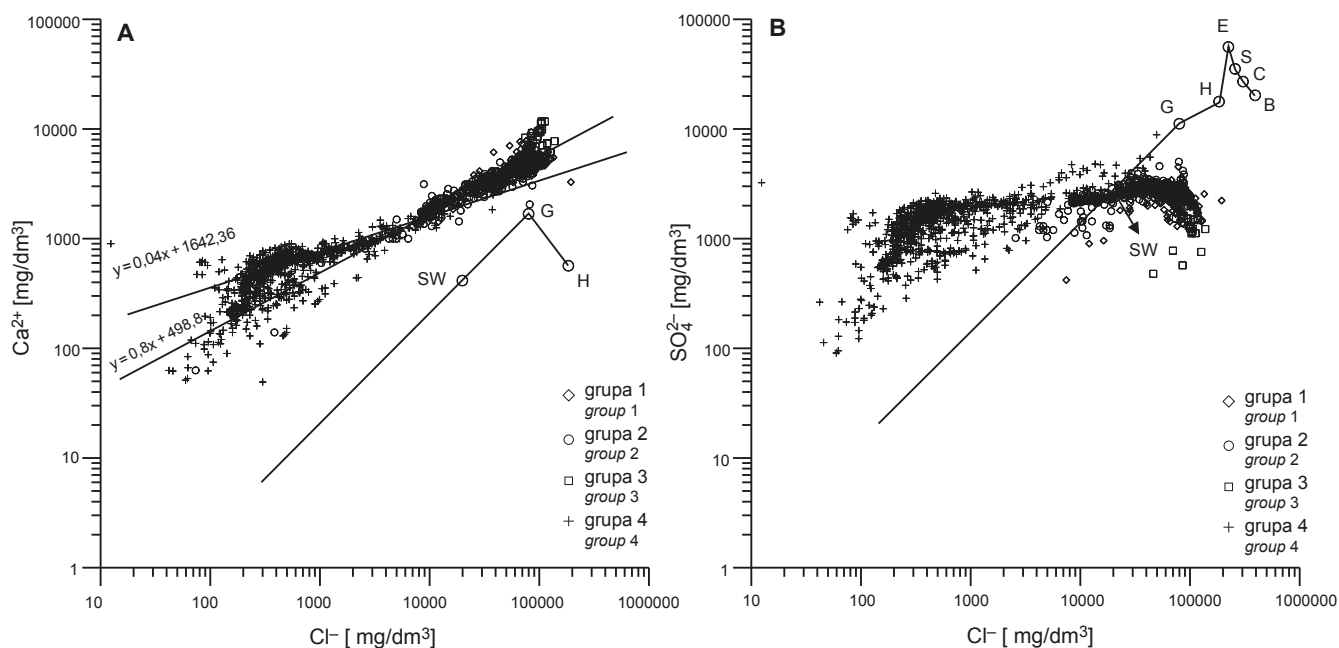


Fig. 3. Zależność stężeń Ca^{2+} od Cl^- (mg/dm^3) oraz SO_4^{2-} od Cl^- (mg/dm^3) w wodach drenażowych kopalń LGOM, na tle linii ewaporacji wody morskiej (SET)

SW – skład wody morskiej, punkty krystalizacji: G – gipsu, H – halitu, E – epsomit, S – sylwinu, K – karnalitu, B – bischofitu

Relationships of Ca^{2+} vs. Cl^- and SO_4^{2-} (mg/dm^3) vs. Cl^- (mg/dm^3) in mine waters of LGCD mines, against the seawater evaporation trajectory (SET)

SW – seawater, crystallization points of: G – gypsum, H – halite, E – epsomite, S – sylvite, K – carnalite, B – bischofite

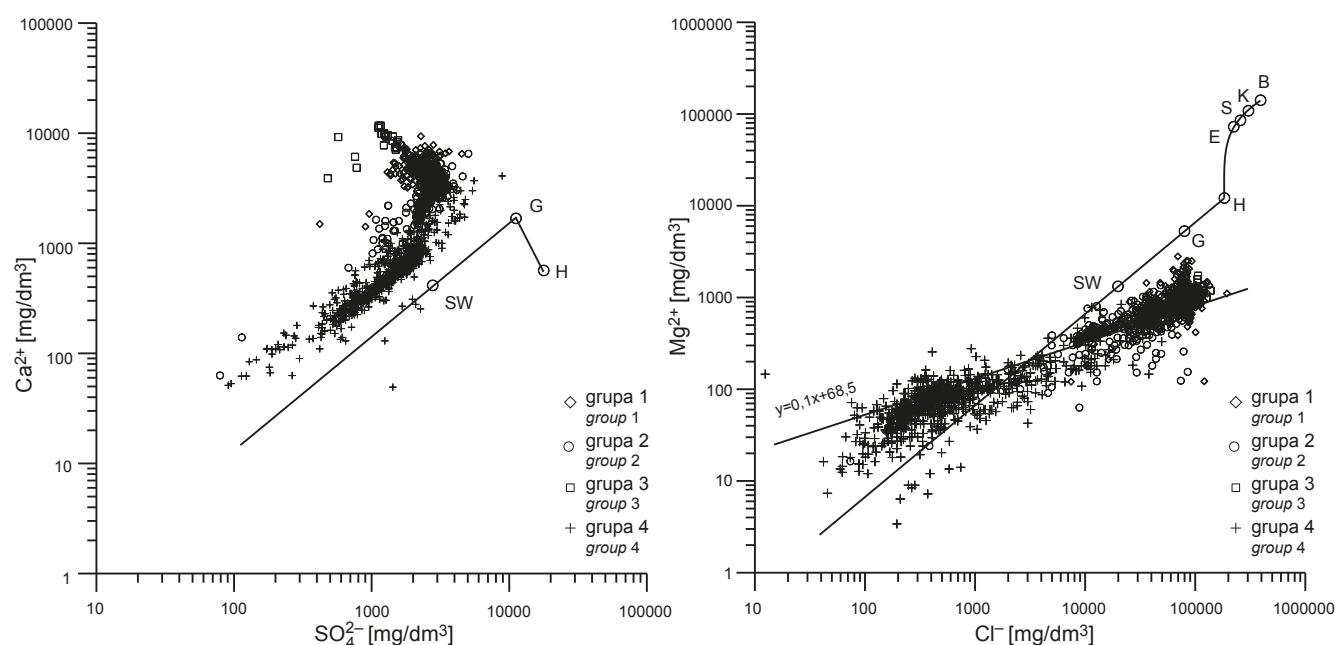


Fig. 4. Zależność stężeń Ca^{2+} od SO_4^{2-} (mg/dm^3) oraz Mg^{2+} od Cl^- (mg/dm^3) w wodach drenażowych kopalń LGOM, na tle linii ewaporacji wody morskiej (SET)

Objaśnienia jak na figurze 3

Relationships of Ca^{2+} vs. SO_4^{2-} (mg/dm^3) and Mg^{2+} vs. Cl^- (mg/dm^3) in mine waters of LGCD mines, against the seawater evaporation trajectory (SET)

Explanations as in Figure 3

punktu składu wody. W większości wody grupy 4 są wzbogacone w jony Mg^{2+} w stosunku do wody morskiej. Stosunek rNa/rCl dla wody morskiej wynosi 0,85. Punkty odpowiadające grupom 1–3 są położone na lub tuż poniżej linii SET (fig. 5A). Obniżone wartości rNa/Cl mogą wskazywać na genezę ewaporacyjną (Native, 1990). Na tej podstawie należy sądzić, że skład wód grup 1–3 związany z parowaniem wody morskiej i/lub z ługowaniem ewaporatów przez wody paleoinfiltracyjne ulegał modyfikacji wskutek wymiany jonowej. W grupie 4 wyraźnie zarysowuje się podział na dwie subpopulacje. Pierwsza subpopulacja to wody położone na lub poniżej linii SET, o mineralizacji niższej niż woda morska i stosunku $rNa/Cl < 0,85$. Są to prawdopodobnie wody reliktywne z wysokim udziałem jonów wapnia. Druga subpopulacja obejmuje wody o znacznie niższej mineralizacji oraz wartościach $rNa/Cl > 1$. W tym przypadku mamy do czynienia z wodami infiltracyjnymi, w których dochodzi do usuwania jonów Ca^{2+} . Interesujących danych o genezie mineralizacji dostarcza wykres zależności pomiędzy wskaźnikiem deficytu jonów sodu (Na_{Def}) i wskaźnikiem wzbogacenia jonów wapnia (Ca_{Exc}) a stężeniami tych jonów w badanych wodach porównanych do wody morskiej (Davisson, Criss, 1996). Wszystkie wody grup 1–4 cechują niskie wartości Na_{Def} i Ca_{Exc} , a reprezentujące je punkty znajdują się w drugim kwadrancie, zatem nie można ich zaliczyć do typowych płynów złożowych (fig. 5B). Położenie punktów w drugim kwadrancie jest pozornie sprzeczne z ewaporacyjną genazą solanek, jednak Carpenter (1978) sugeruje, że wysokie

stężenia Ca^{2+} obserwowane w solankach pochodzą z dolomityzacji. Wpływ dolomityzacji na skład wód wszystkich grup sugeruje brak korelacji pomiędzy Ca_{Exc} a stężeniami Mg^{2+} . Proces dolomityzacji nie zmienia wartości indeksów nasycenia względem kalcytu i dolomitu. Ułożenie punktów grup 2 i 4 początkowo pionowe ulega następnie odchyleniu w kierunku coraz bardziej ujemnych wartości wskaźnika Na_{Def} . Odchylenie od wertykalnego przebiegu punktów jest spowodowane procesem rozcieńczania pierwotnych solanek przez wysłodzone wody dopływające z piętra paleogeńsko-neogeńskiego. Ponieważ zubożenie solanek w jony Ca^{2+} jest znacznie wyższe niż wynikałoby z procesu dolomityzacji, musi istnieć dodatkowe źródło tych jonów w wodach w postaci rozpuszczania anhydrytów i częściowo gipsów. Występowanie tego typu solanek w wielu basenach potwierdzają w swojej pracy Stueber i Walter (1991). Punkty grup 1 i 3 wykazują wyższe wartości wskaźnika Ca_{Exc} niż w grupach 2 i 4, przy czym wody w grupie 3 ulegają w najmniejszym stopniu procesowi mieszania.

WNIOSKI

1. Z zastosowaniem procedury aglomeracji metodą Warda, opartą na wyznaczaniu odległości euklidesowych, wydzielono cztery subpopulacje reprezentujące odmienne środowiska hydrogeochemiczne wód drenazowych w kopalniach LGOM.

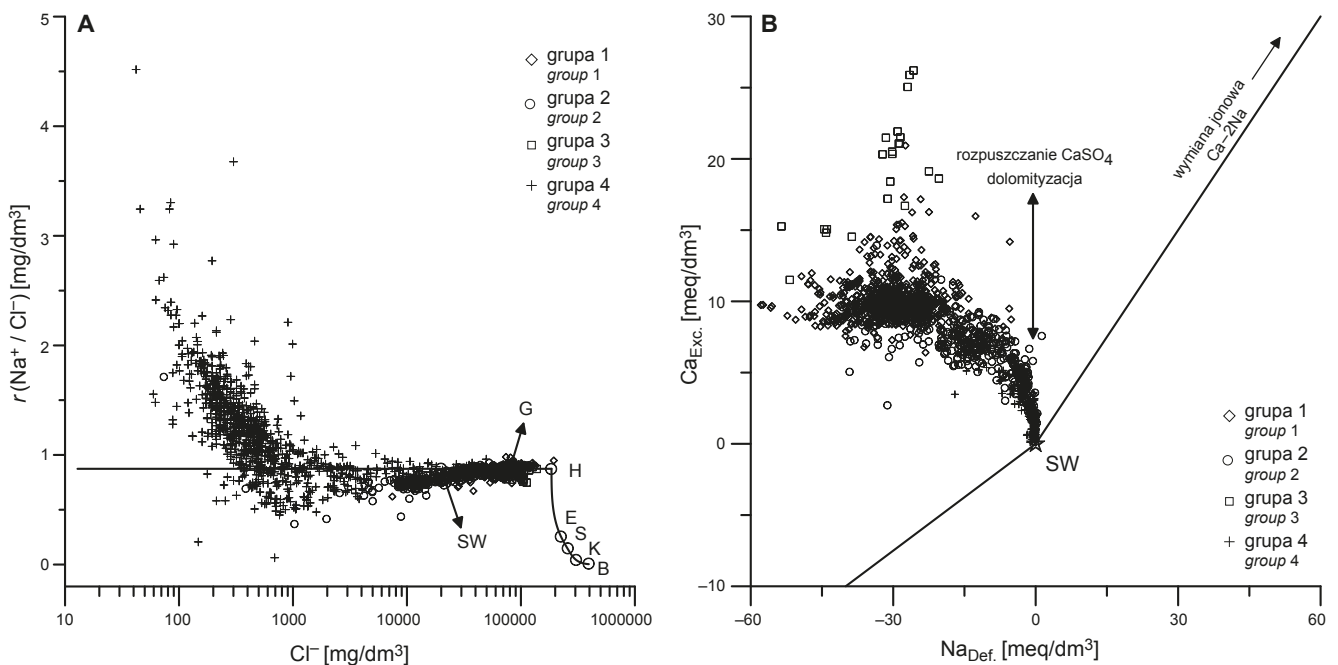


Fig. 5. Zależność wskaźnika rNa/Cl od Cl^- (mg/dm^3), na tle linii ewaporacji wody morskiej (SET) oraz wskaźników Ca_{Exc} od Na_{Def} (meq/dm^3) w wodach drenazowych kopalń LGOM

Objaśnienia jak na figurze 3

Relationships of rNa/Cl vs. Cl^- (mg/dm^3), against the seawater evaporation trajectory (SET), and Ca_{Exc} vs. Na_{Def} (meq/dm^3) in mine waters of LGCD mines

Explanations as in Figure 3

2. Występowanie wydzielonych grup wód nie jest związane z określoną strefą głębokościową i nie wykazuje zróżnicowania przestrzennego.

3. Pochodzenie wód reliktowych i strefy utrudnionej wymiany o niskim $r_{Na/Cl}$ jest związane z parowaniem wody morskiej i/lub z ługowaniem ewaporatów przez wody paleo-infiltracyjne.

4. Wysoki stosunek $r_{Na/Cl}$ jest efektem mieszania solanek ze słabo zmineralizowanymi wodami oligocenu.

5. Zubożenie analizowanych wód w Mg^{2+} oraz brak korelacji pomiędzy Ca_{Exc} a stężeniami Mg^{2+} sugeruje proces dolomitizacji.

6. Brak związków korelacyjnych między Cl^- a SO_4^{2-} w wodach grup 1, 3 i częściowo 2 sugeruje redukcję siarczanów.

7. W wodach grup 4 i częściowo 2 występuje proces rozpuszczania anhidrytów i gipsów.

LITERATURA

- APPELO C.A.J., POSTMA D., 2002 – Geochemistry, Groundwater and Pollution. Balkema, Rotterdam, Brookfield.
- BOCHEŃSKA T., 1988 – Kształtowanie się warunków hydrodynamicznych w lubińsko-głogowskim obszarze miedzionośnym pod wpływem odwadniania kopalń. *Acta Univ. Wratisl. Pr. Geol.-Miner.*, **14**, 1044.
- BOCHEŃSKA T., FISZER J., 1988 – Computer simulation of drainage process of deep underground mines. Geomathematics and geostatistics applied to space and time dependent data. *Sci. Terre Ser. Inf.*, **27**: 133–143.
- BOCHEŃSKA T., FISZER J., KALISZ M., 2000 – Prediction of groundwater inflow into copper mines of the Lubin-Głogów Copper Region. *Environm. Geol.*, **39**, 6: 587–594.
- CARPENTER A.B., 1978 – Origin and chemical evolution of brines in sedimentary basins. *Oklah. Geol. Surv. Circ.*, **79**: 60–77.
- BEZDEK J.C., 1981 – Pattern recognition with fuzzy objective function algorithms. Plenum Press, New York.
- COLLINS A.G., 1975 – Geochemistry of Oil Field Waters. Elsevier, Amsterdam.
- DAVISSON M.L., CRISS R.E., 1996 – Na–Ca–Cl relation in basinal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 15: 2743–2752.
- GÜLER G., THYNE G.D., MCCRAY J.E., TURNER A.K., 2002 – Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data. *Hydrogeol. J.*, **10**, 4: 455–474.
- HOUNSLOW A.W., 1995 – Water quality data. Lewis Publ. New York.
- KIJEWSKI P., KUBIAK J., GOLA S., 2012 – Siarkowodór – nowe zagrożenie w górnictwie rud miedzi. *Zesz. Nauk. IGSMiE PAN*, **83**: 83–95.
- KLECZKOWSKI A.S., DOWNOROWICZ S., ZIMNY W., 1996 – Hydrogeologia serii złożowej. W: Monografia KGHM Polska Miedź SA (red. A. Piestrzyński): 155–164. CBPM „Cuprum”, Wrocław.
- NATIVE R., 1990 – The Brine Underlying the Oak–Ridge reservation, Tennessee, USA – Characterization, genesis and environmental implication. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**: 787–801.
- PARKHURST D.L., APPELO C.A.J., 1999 – User’s guide to phreeqc (version 2) – a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Water-Resources Investigations Report 99-4259. USGS Denver, Colorado.
- PITZER K.S., 1979 – Theory–Ion interaction approach. W: Activity Coefficient in Electrolyte (red. R.M. Pytkowicz): 157–208. T.I. CRC Press, Inc., Boca Raton, Floryda.
- STATSOFT, 2006 – Elektroniczny Podręcznik Statystyki PL, Kraków. Internet: <http://www.statsoft.pl/textbook/stathome.html> (dostęp: 22.07.2019).
- STUEBER, A.M., WALTER, L.M., 1991– Origin and chemical evolution of formation water from Silurian–Devonian strata in the Illinois basin, USA. *Geochem. Cosmochim. Acta*, **55**: 309–325.

SUMMARY

The identification of processes controlling the mineralization of mine waters in the Legnica-Głogów Copper District (LGCD) area was based on existing results of chemical analyses of mine waters from the years 1968–2011. The study makes use of hydrochemical interpretation techniques including graphic methods, ion ratios and statistical data grouping. For the genetic interpretation of groundwater the method of interpretation of the saturation in selected ions were used, with reference to the seawater evaporation curve and the BFL regression curve. Crucial for the formation of water feeding to the workings of LGCD mines is the Zechstein karst-fissure water-bearing basal limestone and main dolomite, as well as the hydraulically connected water-

-bearing Triassic Bundsandstein and Oligocene sediments. Among four groups of mine waters, respective to different hydrochemical environments, fossil waters and zones of slower exchange have been recognized, varying in mineralization and hydrochemical types. The occurrence of selected water groups is not related to a particular depth and does not show any spatial variation. Drainage water originated from seawater evaporation and/or from the leaching of evaporites by paleoinfiltrative waters which are partly subject to dilution by infiltrative waters. The analyzed waters were determined to show decreased Ca^{2+} and reduced of Mg^{2+} and SO_4^{2-} concentration, probably as a result of dolomitization, dissolution of anhydrite and reduction of sulphates.

