

## SKŁAD CHEMICZNY WÓD PODZIEMNYCH W REJONIE ZATOPIONEJ KOPALNI PIASKU KUŹNICA WAREŻYŃSKA W ŚWIETLE BADAŃ MODELOWYCH

### CHEMICAL COMPOSITION OF GROUNDWATER IN THE AREA OF FLOODED SAND PIT KUŹNICA WAREŻYŃSKA IN VIEW OF MODELLING INVESTIGATIONS

SABINA JAKÓBCZYK<sup>1</sup>, ANDRZEJ KOWALCZYK<sup>1</sup>

**Abstrakt.** Po prawie 40 latach eksploatacji piasków podsadzkowych kopalnia Kuźnica Wareżyńska w Dąbrowie Górniczej została zatopiona i obecnie wyrobisko funkcjonuje jako zbiornik przeciwpowodziowy. Celem badań było rozpoznanie składu chemicznego wód podziemnych plejstoceniowego poziomu wodonośnego wokół odkrywki. Wyniki przeprowadzonych analiz chemicznych wód oraz modelowania geochemicznego z wykorzystaniem programu Phreeqc wykazują przestrzenne zróżnicowanie składu chemicznego wód podziemnych w rejonie kopalni, co może być spowodowane zarówno czynnikami antropogenicznymi, jak i niejednorodnością składu geochemicznego warstwy wodonośnej. Mineralizacja badanych wód waha się od 150 do 1200 mg/l, wartości pH od 5,0 do 7,2. Zmiany warunków hydrodynamicznych (odwadnianie, a następnie zatopienie kopalni) mogły wywołać lub zintensyfikować przebieg takich procesów, jak utlenianie siarczków i materii organicznej, wytrącanie gipsu, redukcję tlenków manganu czy desorpcję niklu i kadmu.

**Słowa kluczowe:** skład chemiczny wód podziemnych, procesy hydrogeochemiczne, kopalnia odkrywkowa piasków, modelowanie geochemiczne.

**Abstract.** The pit Kuźnica Wareżyńska (Dąbrowa Górnicza) has been a place of extracting stowing sand for nearly 40 years but now it is flooded and functions of a flood control reservoir. The aim of this study was to recognize chemical composition of groundwater of the Pleistocene aquifer around the pit. The results of chemical analyses and geochemical modelling by means of Phreeqc show spatial diversity of chemical composition of groundwater, what is mainly caused by anthropogenic activity (agriculture, municipal sewage) as well as geochemical heterogeneity of the quaternary aquifer. Groundwater around the pit is characterized by pH ranging from 5,0 to 7,2 and by total dissolved solids from 150 to 1200 mg/l. Furthermore, chemical analyses indicated increased concentration of Ni, Cd and Mn in water. Hydrodynamic changes could initiate or intensify some hydrogeochemical processes like sulfides and organic matter oxidation, calcite dissolution and gypsum precipitation during draining the aquifer, but also Mn-oxides reduction and Ni and Cd desorption after pit flooding.

**Key words:** chemical composition of groundwater, hydrogeochemical processes, sand pit, geochemical modelling.

## WSTĘP

Od 1967 r. w kopalni odkrywkowej Kuźnica Wareżyńska w Dąbrowie Górniczej prowadzono eksploatację piasków podsadzkowych, co wiązało się z intensywnym odwadnianiem złoża. W latach 2002–2006 wyrobisko kopalni zostało zatopione i w jego miejscu powstał zbiornik przeciwpowodziowy. Zatopienie kopalni spowodowało zmianę reżimu wód podziemnych, co pociągnęło za sobą zmiany

w składzie chemicznym i jakości tych wód. Celem badań było rozpoznanie przestrzennego zróżnicowania składu chemicznego wód podziemnych wokół wyrobiska kopalni. Podjęto również próbę identyfikacji czynników oraz procesów formujących skład chemiczny wód podziemnych plejstoceniowego poziomu wodonośnego.

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

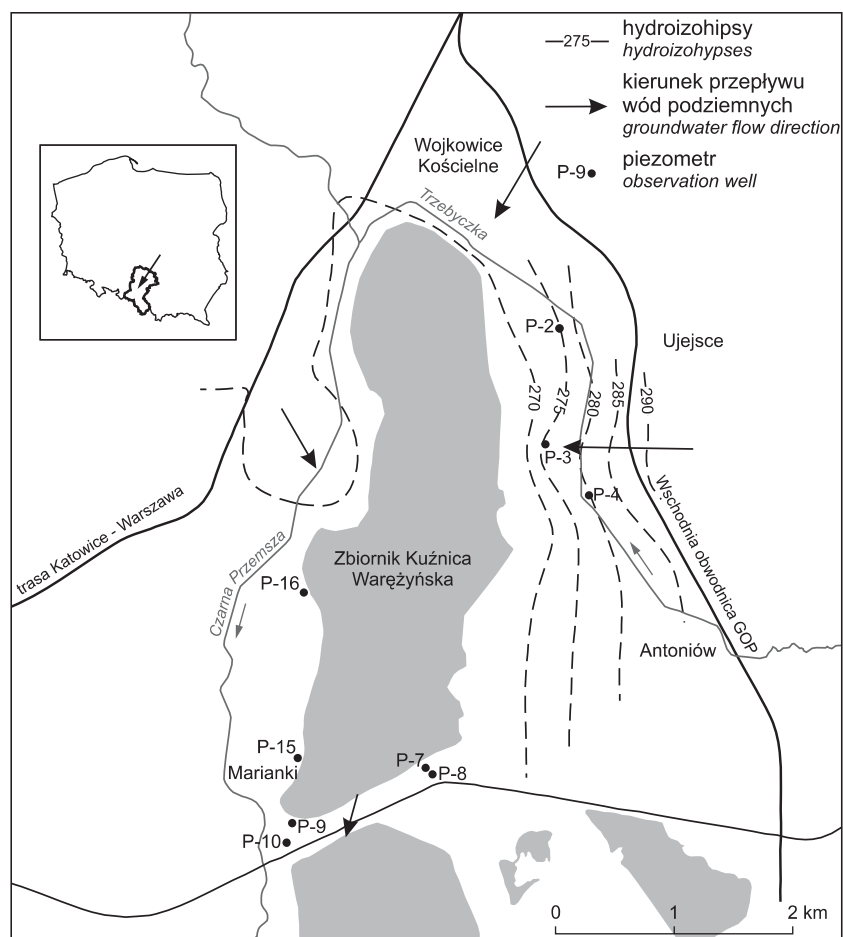
## CHARAKTERYSTYKA OBSZARU BADAŃ

Kopalnia piasku Kuźnica Wareżyńska zlokalizowana jest we wschodniej części Kotliny Dąbrowskiej, w granicach kopalnej doliny Czarnej Przemszy. W profilu utworów czwartorzędowych występuje tu jeden ciągle poziomy wodonośny związany z piaskami i żwirami, podścielony nieprzepuszczalnymi osadami karbonu (iłowce, mułowce i piaskowce wizenu i namuru A), permu (zlepienie myślachowickie czerwonego spągowca) i triasu (gównie piaskowce warstw świerklanieckich niższego i środkowego pstręgo piaskowca) (Kaziuk, Lewandowski, 1980; Wagner i in., 1997). Miąższość warstwy wodonośnej wynosi od kilku do 32 m. W warunkach naturalnych podstawę drenażu stanowiła nieuregulowana rzeka Czarna Przemsza (Wojtanowicz, Dziuk, 1984). Obecnie Czarna Przemsza oraz potok Trzebyczka płyną uregulowanymi i uszczelnionymi korytami, przez co

nie znajdują się w łączności hydraulicznej z wodami podziemnymi.

W wyniku prowadzonej od 1967 r. eksploatacji złoża piasku spływ wód podziemnych został wymuszony przez system kanałów i rowów przyskarpowych do rzępa kopalni. Zwierciadło wód podziemnych obniżyło się o kilka do maksymalnie 30 m w centralnej części odkrywki, co spowodowało wytworzenie leja depresji o asymetrycznym zasięgu od 50 do 950 m od granic wyrobiska (Kropka, Banaś, 2005).

Zatapianie wyrobiska kopalni rozpoczęto w marcu 2002 r., stopniowo wyłączając kolejne pompownie oraz doprowadzając do odkrywki wodę z Czarnej Przemszy. Docelowy poziom napętnienia 264,0 m n.p.m. osiągnięto w listopadzie 2006 r. Obecny układ krążenia wód podziemnych został przedstawiony na [figurze 1](#).



**Fig. 1. Mapa hydrogeologiczna plejstocénskiego poziomu wodonośnego**

Hydrogeological map of the Pleistocene aquifer

## METODYKA BADAŃ

Skład chemiczny czwartorzędowych wód podziemnych określono badając wody pobrane z dziewięciu piezometrów (fig. 1). Zbadano także wody powierzchniowe pochodzące z Czarnej Przemyszy i zbiornika Kuźnica Warężyńska. Przeprowadzono trzy serie badań: w listopadzie 2007 r. oraz w marcu i październiku 2008 r. Podczas badań terenowych oznaczono właściwości fizykochemiczne wód, natomiast w ramach badań laboratoryjnych określono skład jonowy wód, twardość ogólną, substancje rozpuszczone ogólne, krzemionkę zdysocjowaną oraz zawartość niektórych metali: Ni, Cd, Fe, Mn, As. Badania i pobór prób przeprowadzono zgodnie z obowiązującymi normami i zaleceniami (Witczak, Adamczyk, 1995). Przy użyciu mikroskopu skaningo-

wego zbadano także skład chemiczny zawiesiny wód z otworów P-2, P-4, P-8, P-10 i P-15. Próbkę pobrano z filtrów  $\varnothing$  0,45  $\mu\text{m}$  podczas drugiej serii badań. Na podstawie uzyskanych wyników składu chemicznego wód wykonano modelowanie geochemiczne przy użyciu programu Phreeqc for Windows ver. 2.13.06 (Parkhurst, Appelo, 1999). Otrzymano w ten sposób obliczenia rozkładu specjacji oraz stopnia nasycenia roztworu względem faz mineralnych i gazowych. Standardowa baza danych programu Phreeqc została powiększona za Miotlińskim (2008) o dane dotyczące niklu, na podstawie Nordstrom i in. (1990), za Stumm i Morgan (1996) oraz Foulliac i Criaud (1984).

## WYNIKI BADAŃ

### SKŁAD CHEMICZNY WÓD PODZIEMNYCH

Wyniki analiz chemicznych wód podziemnych (tab. 1) wskazują na zróżnicowanie przestrzenne składu chemicznego wód czwartorzędowego poziomu wodonośnego w rejonie zbiornika Kuźnica Warężyńska. Są to w przewadze wody słodkie, a w części zachodniej także akraptegi i wody mineralne. Charakteryzują się odczynem słabo kwaśnym lub obojętnym ( $\text{pH} = 5,01\text{--}7,20$ ), w przeciwieństwie do wód powierzchniowych, których odczyn jest słabo zasadowy ( $\text{pH} = 7,75\text{--}8,36$ ).

Stężenia głównych jonów w badanych wodach wykazują duże zróżnicowanie przestrzenne (fig. 2). Wapń występuje w ilościach od 18 mg/l (P-2) do nawet 232 mg/l (P-15). Podobnie przedstawia się rozkład stężeń magnezu (od 3,7 mg/l w P-2 do 63,6 mg/l w P-15). Stężenia sodu i potasu są najwyższe w wodach piezometrów zachodnich P-15 i P-16 (Na do 40 mg/l, K do 24,9 mg/l), natomiast najniższe w wodach pochodzących z otworów południowo-zachodnich P-9 i P-10 (Na 2–3 mg/l, K 1–6 mg/l). Rozkład stężeń jonów wodorowęglanowych jest analogiczny do wapnia (od 9 mg/l w P-2 do 518 mg/l w P-15). Stężenia siarczanów występują na podobnym poziomie w wodach większości piezometrów (rzędu kilkudziesięciu mg/l) i tylko woda z punktu P-15 wyróżnia się podwyższonymi stężeniami tego anionu (do 367 mg/l). Chlorki występują najczęściej w stężeniach poniżej 20 mg/l, a podwyższonymi zawartościami tego jonu charakteryzuje się przede wszystkim woda z piezometru P-16 (52–64 mg/l). Badane wody charakteryzują się stężeniami żelaza na poziomie kilku setnych mg/l. Wyjątek stanowi woda z otworu P-2, w której stwierdzono obecność tego metalu w ilościach od 1,0 do 3,4 mg/l. Charakterystyczną cechą badanych wód jest podwyższona zawartość dwóch toksycznych składników – kadmu (do 0,045 mg/l) i niklu (do 0,12 mg/l). Obserwuje się jednak zmniejszanie się ich stężeń w kolejnych seriach badań.

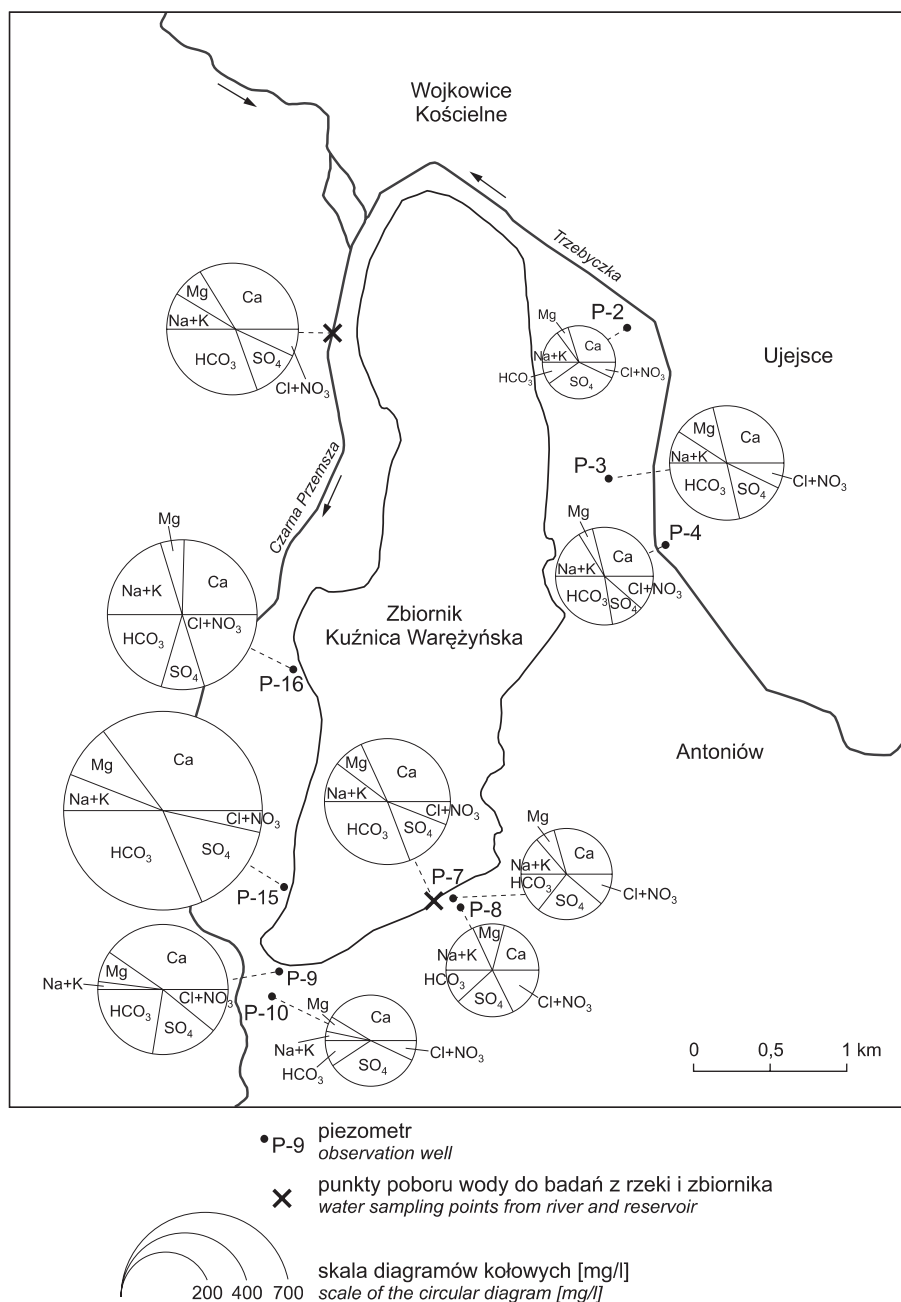
Badane wody podziemne charakteryzują się bardzo zróżnicowanym typem chemicznym – od wód dwujonowych  $\text{SO}_4\text{--Ca}$  (P-10) do nawet siedmiojonowych, np.  $\text{SO}_4\text{--NO}_3\text{--Cl--HCO}_3\text{--Ca--Mg--Na}$  (P-8).

### MODELOWANIE GEOCHEMICZNE

W wyniku przeprowadzonych badań modelowych uzyskano dane dotyczące stopnia nasycenia badanych wód podziemnych i powierzchniowych względem około 25 faz mineralnych i gazowych. Szczegółowej analizie poddano jednak wyniki dotyczące:  $\text{CO}_2(\text{g})$ , kalcytu, gipsu, goethytu (fig. 3), aragonitu,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , hematytu i syderytu. Fazy mineralne i gazowe wybrano arbitralnie jako te, których wskaźniki nasycenia oscyływały wokół przedziału równowagowego. Uzyskane wyniki świadczą o niedosyceniu wód podziemnych względem większości minerałów, za wyjątkiem goethytu i hematytu. Wody pochodzące z rzeki i zbiornika, oprócz wymienionych faz, wykazały przesycenie względem aragonitu, kalcytu, dolomitu i wodorotlenku żelaza.

Badania modelowe wskazują także na różnice w udziale poszczególnych specjacji w ogólnej zawartości niektórych pierwiastków obecnych w badanych wodach (fig. 4). Dotyczy to przede wszystkim węgla C(4), który może występować głównie pod postacią rozpuszczonego dwutlenku węgla (P-2, P-7, P-9 i P-10), bądź jonu  $\text{HCO}_3^-$  (rzeka, zbiornik, P-3, P-4, P-8, P-15 i P-16). Analiza rozkładu specjacji niklu wskazuje na większy udział form węglanowych ( $\text{NiCO}_3$ ) w wodach powierzchniowych w stosunku do wód podziemnych. Z kolei woda pochodząca z piezometru P-15 charakteryzuje się większym udziałem formy wodorowęglanowej ( $\text{NiHCO}_3^+$ ) w stosunku do pozostałych wód podziemnych oraz wód powierzchniowych.





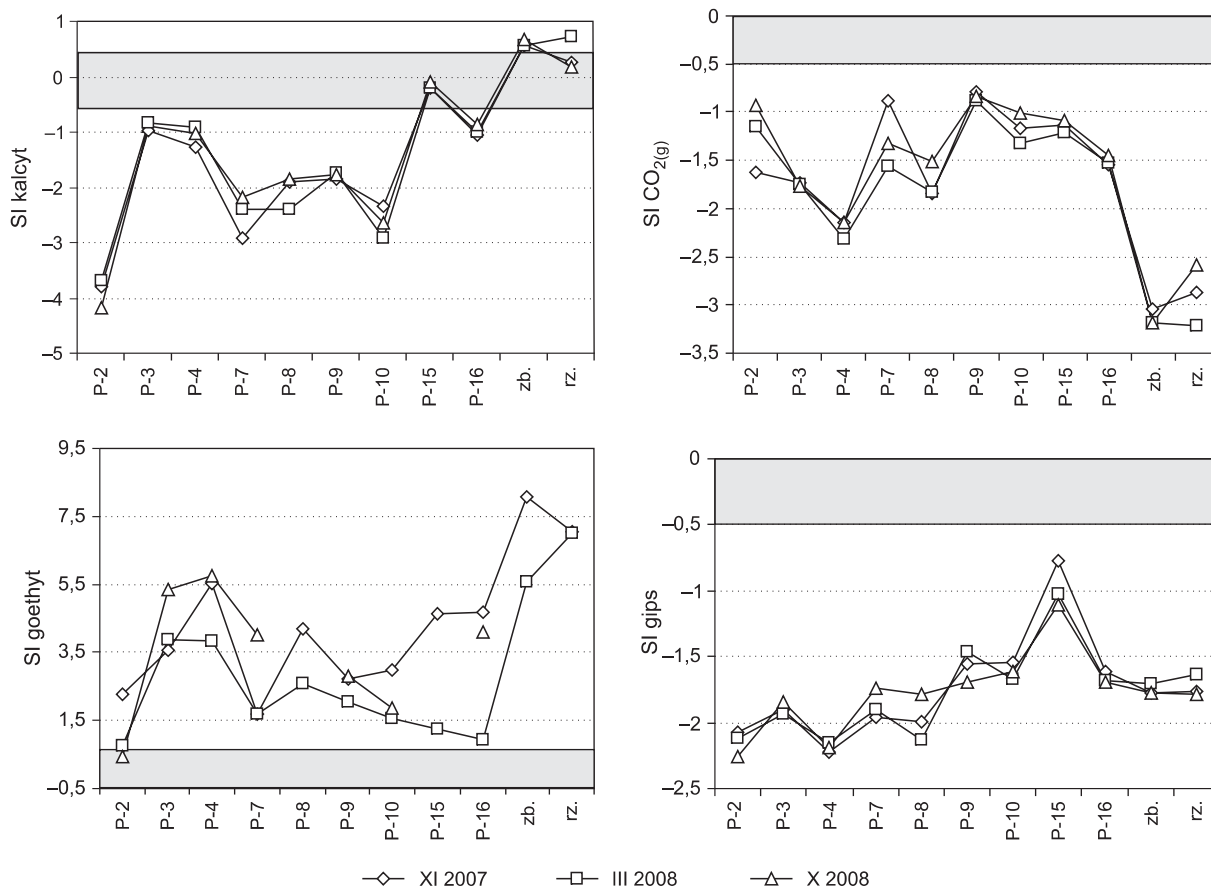
**Fig. 2. Mapa składu chemicznego wód podziemnych plejstoceńskiego poziomu wodonośnego na obszarze badań**

Chemical composition of groundwater of the Pleistocene aquifer

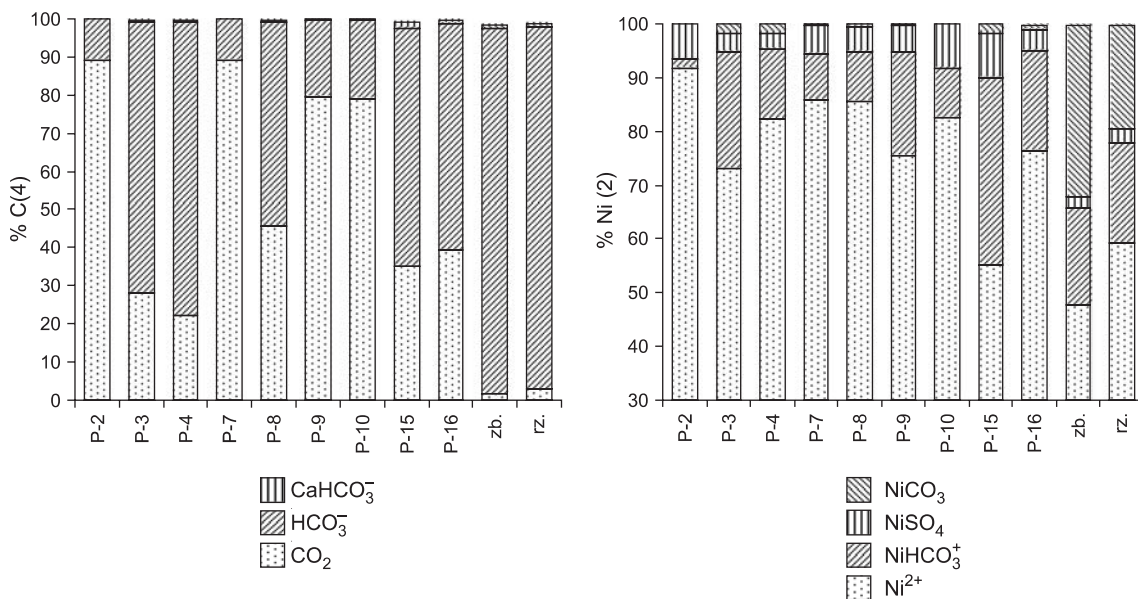
#### SKŁAD CHEMICZNY ZAWIESINY WÓD PODZIEMNYCH

Dominujący udział w składzie mineralnym zawiesiny każdej próbki wody mają minerały ilaste: glinokrzemiany i krzemiany magnezu, potasu, żelaza, a w przypadku piezometru P-15 również wapnia. Dość często w próbach stwierdzano obecność materii organicznej. Dopiero analiza minerałów występujących akcesorycznie w zawieszynie pozwoliła dostrzec różnice w analizowanych próbach. Charakterystyczną cechą osadu pochodzącego z przefiltrowania wody

z piezometru P-2 jest obfitość występowania drobnokrystalicznego, framboidalnego pirytu. W zawieszynie wód pochodzących z piezometrów zlokalizowanych po południowej stronie zbiornika pojawiają się węglany (np. węglan Pb w wodzie z P-8). W zawieszynie wody pochodzącej z piezometru P-10 obficie występują tlenki różnych metali, głównie żelaza i tytanu, ale też manganu. Niektóre tlenki żelaza zawierają zaadsorbowany nikiel. W osadzie pochodzącym z przefiltrowania wody z piezometru P-15 stwierdzono większą niż w pozostałych próbach zawartość węglanów.



**Fig. 3. Wartości indeksów nasycenia badanych wód względem kalcytu, CO<sub>2</sub>(g), goethytu i gipsu**  
 Saturation conditions of groundwater and surface-water with respect to calcite, CO<sub>2</sub>(g), goethite and gypsum



**Fig. 4. Rozkład specjacji węgla C(4) i niklu Ni(2)**  
 Distribution of C(4) and Ni(2) species

Oprócz charakterystycznego dla poprzednich piezometrów węglanu ołowiu występuje tu także węglan wapnia i żelaza (ankeryt) oraz dolomit. Ponadto bardzo licznie występują tlenki Fe, Zn, Ti i Pb. Wszystkie piezometry zostały wyko-

nane w 2004 roku z rur PCV. Wokół filtrów znajduje się obsypka zwirowa. Należy przypuszczać, że badana woda podziemna znajduje się w stanie równowagi hydrogeochemicznej z obsypką.

## DYSKUSJA WYNIKÓW

Intensywne odwadnianie górotworu przez prawie 40 lat, a następnie jego nawodnienie wywarło wpływ na cały obszar okalający odkrywkę, jednakże obecny skład chemiczny wód podziemnych czwartorzędowego poziomu wodonośnego nie jest jednakowy w otoczeniu kopalni. Wody z piezometrów położonych po stronie zachodniej (P-15, P-16) wyróżniają się wysoką mineralizacją. Relatywnie wysokie zawartości jonów  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  czy  $\text{Mg}^{2+}$  mogą wskazywać na wpływ wielu czynników, jednak najbardziej prawdopodobny jest wpływ zanieczyszczeń antropogenicznych, co sugeruje zagospodarowanie terenu – bliskie sąsiedztwo nieskanalizowanych zabudowań, a także pól uprawnych. Również wysokie zawartości  $\text{Cl}^-$  i  $\text{Na}^+$  w wodzie z piezometru P-16 sugerują wpływ działalności człowieka. Innym wytłumaczeniem tak znacznych stężeń wymienionych jonów może być obecność w warstwie wodonośnej dużej ilości minerałów takich jak gips, kalcyt czy dolomit, o czym świadczy stan bliski nasycenia wód z otworów P-15 i P-16 względem wymienionych faz mineralnych (fig. 3).

Wody z południowo-zachodniej części obszaru badań (P-9, P-10) charakteryzują się mniejszą mineralizacją oraz niższym pH. Zwierciadło wody podziemnej w tych piezometrach znajduje się niżej niż rzędna lustra wody w zbiorniku Kuźnica Wareżyńska, jednak porównując skład chemiczny wody powierzchniowej i wód podziemnych można dojść do wniosku, że to nie woda ze zbiornika stanowi główne źródło zasilania tej części obszaru. Wyjątkowo niskie stężenia  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  oraz  $\text{K}^+$  w wodach z P-9 i P-10 w porównaniu z wodą ze zbiornika sugerują raczej, że wody podziemne zasilane są w dużym stopniu przez wody opadowe ubogie w wymienione jony. Różnice występują także między wodami z sąsiadujących piezometrów P-9 i P-10. W pierwszym dominujące

znaczenie mają jony wodorowęglanowe, natomiast w wodzie z piezometru P-10 dominują siarczany. Zarówno w pierwszej, jak i w drugiej serii badań stosunek molowy wapnia do siarczanów w wodzie z P-10 sugeruje proces rozpuszczania gipsu.

Obecność gipsu w tym środowisku może być wynikiem utleniania pirytu (Postma, 1983). Proces ten prawdopodobnie odbywał się intensywnie w okresie odwadniania kopalni piasku, kiedy to tlen atmosferyczny mógł w sposób dyfuzyjny docierać do osuszonej części warstwy wodonośnej i utleniać zawarty w niej piryt. Jeśli w środowisku obecny był wówczas kalcyt, mogło dojść do jego rozpuszczania, a uwalniane w ten sposób jony  $\text{Ca}^{2+}$  mogły łączyć się z jonami  $\text{SO}_4^{2-}$  pochodzącymi z utleniania pirytu i wytrącać się w postaci gipsu (Stollenwerk, 1994; Miotliński, 2008). Po podniesieniu zwierciadła wód podziemnych gips może łatwo się rozpuszczać. Innym argumentem wskazującym na zachodzący w przeszłości proces utleniania pirytu jest wysoka zawartość Mn, Ni i Cd w wodzie z otworów P-9 i P-10. Nikiel i kadm bardzo często trafiają do wód podziemnych ze struktury pirytu w trakcie jego utleniania. Jednak są to pierwiastki silnie sorbowane na powierzchni tlenków metali, głównie Mn(2) (Larsen, Postma, 1997; Kay i in., 2001). Dopiero w sytuacji podnoszenia się zwierciadła wód podziemnych w środowisku o niskim pH może nastąpić rozpuszczanie tlenków Mn z zaadsorbowanymi na ich powierzchni Ni i Cd wskutek redukcji np. przez  $\text{Fe}^{2+}$  bądź materię organiczną. Taka hipoteza pochodzenia niklu i kadmu w badanych wodach podziemnych może się sprawdzać także w pozostałych piezometrach. Wykresy zależności stężeń Ni i Cd od Mn potwierdzają przypuszczenie, że wyższe stężenia niklu i kadmu występują w wodach o większej zawartości manganu (fig. 5).

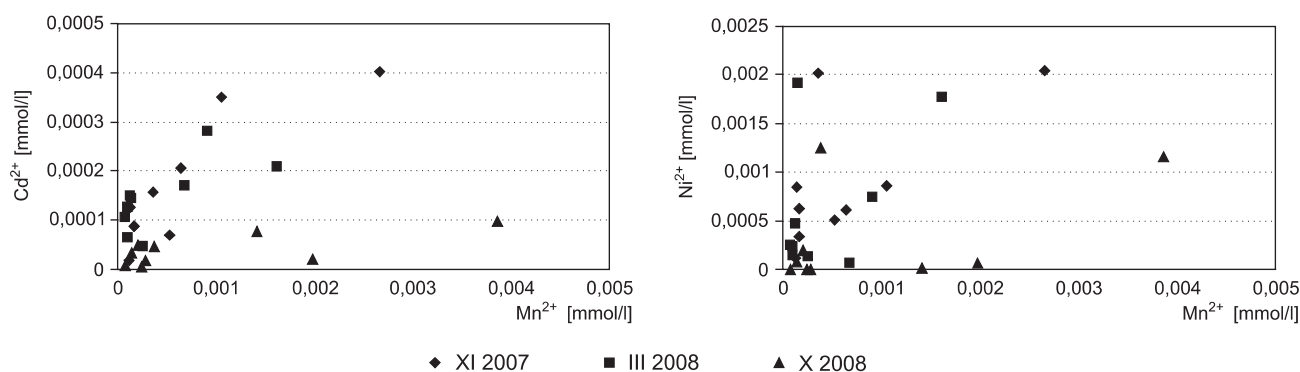


Fig. 5. Wykresy zależności stężeń Cd i Ni od Mn

Relationship between concentrations of Cd, Ni and Mn

Wody podziemne pobrane z piezometrów P-7 i P-8 swoim składem chemicznym bardziej przypominają skład wody ze zbiornika Kuźnica Warężyńska, chociaż istnieją pewne różnice, które stawiają pod znakiem zapytania ich wspólną genezę. Woda powierzchniowa zawiera wysokie stężenia jonów  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{HCO}_3^-$ , niską zawartość  $\text{CO}_2(\text{g})$  i jest przesycona względem węglanu wapnia. Z kolei wody podziemne wykazują niedosycenie względem  $\text{CaCO}_3$ , zawierają znacznie więcej rozpuszczonego  $\text{CO}_2(\text{g})$ , a mimo to stężenia  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{HCO}_3^-$  są kilkukrotnie mniejsze niż w wodzie zbiornika. Mimo że z układu hydrodynamicznego wynikałoby, że woda ze zbiornika może infiltrować zasilając poziom plejstoceniński w rejonie P-7 i P-8, to wykazane różnice składu chemicznego wód ze zbiornika i wód podziemnych poddają w wątpliwość to przypuszczenie. Stężenie azotanów w wodzie z piezometru P-7 należy do najniższych (0,72–3,04 mg/l) i nie różni się praktycznie od stężenia tego jonu w zbiorniku, zaś w wodzie z P-8 zawartość azotanów należy do najwyższych (max. 80,95 mg/l), a w dodatku pojawiają się tutaj azotyny. Być może istnieje w pobliżu jakiegoś ogniska zanieczyszczeń oddziałujące tylko w rejonie piezometru P-8, którego wpływ powoduje, że woda ta odróżnia się od wody ze zbiornika.

Wody z trzech otworów piezometrycznych zlokalizowanych w części wschodniej obszaru badań (P-2, P-3, P-4) charakteryzują się zróżnicowanym składem chemicznym. Piezometr P-4 znajduje się w rejonie praktycznie nie objętym wpływem odwadniania kopalni, a woda pobrana z tego otworu charakteryzuje się neutralnym odczynem oraz stałością składu chemicznego. Bliżej brzegu zbiornika Kuźnica Warężyńska, a zatem w strefie większego wpływu odwadniania kopalni, znajduje się piezometr P-3. Woda z tego otworu charakteryzuje się stosunkowo dużą zawartością jonów  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$

i  $\text{Mg}^{2+}$ . Przy dość typowej dla wód z piezometrów otaczających zbiornik zawartości  $\text{CO}_2(\text{g})$  woda z P-3 jest tylko w niewielkim stopniu niedosycona względem węglanu wapnia, co może sugerować większą ilość tego minerału w środowisku skalnym bądź też większym stężeniem jonów  $\text{HCO}_3^-$  i  $\text{Ca}^{2+}$  w wodach dopływających od strony wschodniej. Kolejną przyczyną może być wpływ zanieczyszczeń pochodzących ze ścieków bytowych, gdyż otwór P-3 znajduje się w odległości kilkunastu metrów od zabudowań.

Spośród wszystkich badanych wód pod wieloma względami wyróżnia się woda z otworu P-2, zlokalizowanego po północno-wschodniej stronie zbiornika. Przede wszystkim ma najniższą mineralizację oraz najniższy odczyn pH (5,0–5,5). Występują tutaj najwyższe stężenia żelaza i jonu amonowego oraz wysokie zawartości kadmu, niklu i manganu. Podwyższone stężenia siarczanów i żelaza na tle pozostałych składników, a także obniżone pH pozwalają przypuszczać, że może lub mógł tu zachodzić proces utleniania pirytu, jednak obecnie nie można potwierdzić występowania w tym miejscu warunków utleniających. Żelazo pojawia się w wodzie w sytuacji, kiedy w wyniku reakcji głównie z udziałem substancji organicznej lub tlenu stworzone zostają warunki przejściowe od utleniających do redukcyjnych. Warunki takie mogą występować w bardzo małym wycinku przestrzeni warstwy wodonośnej, np. wokół lokalnego skupienia substancji organicznej (Ratajczak, Witczak, 1983). Ten fakt mógłby świadczyć o lokalnych zmianach w składzie mineralnym warstwy wodonośnej. Bardzo niska zasadowość tych wód, a także w przybliżeniu równe stężenia molowe  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  dają podstawę do przypuszczeń, że głównym źródłem tych jonów jest proces rozpuszczania gipsu, wytrąconego uprzednio podczas utleniania pirytu.

## PODSUMOWANIE

Zmiany warunków hydrodynamicznych w rejonie kopalni piasku Kuźnica Warężyńska pociągnęły za sobą zmiany reżimu hydrogeochemicznego plejstocenińskiego poziomu wodonośnego. Obniżenie zwierciadła wód podziemnych umożliwiło dyfuzyjny dostęp tlenu do znacznej partii osadów czwartorzędowych i przebieg takich procesów, jak utlenianie siarczków metali, utlenianie materii organicznej, rozpuszczanie węglanu wapnia czy wytrącanie gipsu. Ponowne nawodnienie kilkumetrowej miąższości utworów czwartorzędowych spowodowało zmianę warunków utleniająco-redukcyjnych i uruchomienie najprawdopodobniej takich procesów, jak redukcja tlenków manganu, rozpuszczanie gipsu, utlenianie żelaza dwuwartościowego i jego wytrącanie w postaci tlenków i wodorotlenków. Zróżnicowanie przestrzenne składu chemicznego wód podziemnych w otoczeniu kopalni Kuźnica Warężyńska może wynikać zarówno z niejednorod-

ności w składzie mineralnym ośrodka hydrogeologicznego, jak też z wpływu zagospodarowania przestrzennego wokół kopalni – działalność rolnicza, gęsta zabudowa mieszkalna pozbawiona kanalizacji. Po zachodniej stronie byłego wyrobiska (otwory P-15 i P-16) zaobserwowano większy wpływ zanieczyszczeń antropogenicznych na wody podziemne, a po stronie wschodniej wody wydają się przedstawiać bardziej naturalny skład chemiczny (P-3, P-4). Obszar południowo-zachodni (P-9 i P-10) prawdopodobnie podlegał najsilniejszemu wpływowi odwadniania kopalni (utlenianie siarczków metali, wytrącanie gipsu).

W celu uzyskania pełniejszego obrazu kształtowania się składu chemicznego wód podziemnych badanego poziomu wodonośnego konieczne byłoby kontynuowanie badań fizykochemicznych wody, a także rozpoznanie składu mineralogicznego osadów budujących ten poziom.



## LITERATURA

- FOULLIAC C., CRIAUD A., 1984 – Carbonate and bicarbonate trace metal complexes: Critical reevaluation of stability constants. *Geochem. J.*, **18**: 297–303.
- KAY J.T., CONKLIN M.H., FULLER C.C., O'DAY P.A., 2001 – Processes of nickel and cobalt uptake by a manganese oxide forming sediment in Pinal Creek, Globe Mining District, Arizona. *Environ. Sc. Tech.*, **35**, 24: 4719–4725.
- KAZIUK H., LEWANDOWSKI J., 1980 – Objąsnienia do Mapy geologicznej Polski 1:200 000, ark. Kraków. Wyd. Geol., Warszawa.
- KROPKA J., BANAŚ B., 2005 – Zmiany chemizmu wód podziemnych w rejonie kopalni piasku „Kuźnica Warężyńska” (północna część Górnośląskiego Zagłębia Węglowego). *W: Hydrogeologia obszarów zurbanizowanych i uprzemysłowionych.* (red. A. Kowalczyk, A. Rózkowski), t. 2. *Pr. WNoZ*, **37**: 97–105.
- LARSEN F., POSTMA D., 1997 – Nickel mobilization in a groundwater well field: release by pyrite oxidation and desorption from manganese oxides. *Environ. Sc. Tech.*, **31**: 2589–2595.
- MIOTLIŃSKI K., 2008 – Hydrogeochemical evolution in the buried valley in the Racibórz area. Praca doktorska. Arch. WNoZ UŚL., Sosnowiec.
- NORDSTROM D.K., PLUMMER L.N., LANGMUIR D., BUSENBERG E., MAY H.M., JONES B.F., PARKHURST D.L., 1990 – Revised chemical equilibrium data for major water-mineral reactions and their limitations. *Chemical modelling of aqueous systems II*, ACS, **416**: 398–413.
- 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. USGS, Water-Resources Investigations Report.
- POSTMA D., 1983 – Pyrite and siderite oxidation in swamp sediments. *J. Soil Sc.*, **34**: 163–182.
- RATAJCZAK T., WITCZAK S., 1983 – Mineralogia i hydrogeochemia żelaza w kolmatacji filtrów studziennych ujmujących wody czwartorzędowe. AGH, Kraków.
- STOLLENWERK K.G., 1994 – Geochemical interactions between constituents in acidic groundwater and alluvium in an aquifer near Globe, Arizona. *Appl. Geochem.*, **9**: 353–369.
- STUMM W., MORGAN J.J., 1996 – Aquatic chemistry. chemical equilibria and rates in natural waters. Third edition. Wiley and Sons, New York.
- WAGNER J., CHMURA A., SIEMIŃSKI A., 1997 – Mapa hydrogeologiczna Polski 1:50 000, ark. Wojkowice. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- WITCZAK S., ADAMCZYK A., 1995 – Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. T. 2. PIOŚ. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa.
- WOJTANOWICZ S., DZIUK M., 1984 – Dokumentacja geologiczna złoża piasków podsadzkowych Kuźnica Warężyńska, kategoria B. Ministerstwo Górnictwa i Energetyki, Przedsiębiorstwo Materiałów Podsadzkowych Przemysłu Węglowego, Katowice.

## SUMMARY

The pit Kuźnica Warężyńska, located in the Dąbrowa Górnicza city, Poland, has been a place of extracting stowing sand for nearly 40 years. Nowadays a water reservoir exists in the place of the pit. Three series of investigations (in November 2007, March and October 2008) were carried out to recognize the chemical composition of groundwater around the pit. Water samples were taken from nine piezometers as well as from the river Czarna Przemsza and reservoir Kuźnica Warężyńska. Chemical analyses of water were performed to determine ion concentrations as well as contents of heavy metals such as Fe, Mn, Ni, Cd and As. Results of the chemical analyses were used by the Phreeqc software for computing distribution of aqueous species and saturation indices for selected minerals and gas phases (e.g. calcite, dolomite, gypsum, goethite, CO<sub>2</sub>(g)). Results of these investigations indicated a spatial diversity of groundwater chemistry in the area. Groundwater samples taken from the western piezometers were characterized by nearly neutral pH (ca. 6.6) and high concentrations of ions, especially HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup>, which could be caused by anthropogenic activities (agriculture and municipal sewage) as well as high content of minerals like calcite or gypsum in the aquifer. Groundwater samples from the southwestern piezometers had a lower pH (5.6–5.9), less dissolved substances and very high

concentration of metals such as Ni, Cd and Mn, probably because that area was under a great impact of the pit's drainage. Although the groundwater is in hydraulic connection with the surface water of the reservoir, their physicochemical properties are strongly different. The surface water has a high alkalinity and little basic pH (7.75–8.30) in contrast with groundwater from the southeastern area characterized by a very low alkalinity and pH of about 5.5–6.5. On the eastern side of the reservoir groundwater is characterized by a high alkalinity and more neutral pH (6.8–7.2). That part of the investigation area was under a lesser influence of the pit's drainage, thus the groundwater composition is here not as strongly modified as one in the southern and western parts of the area. Water taken from an observation well located in the northeastern part of the reservoir differed from the rest of analysed samples. It showed the most acidic pH (5.0–5.5), lowest ion concentration and highest contents of Fe<sup>2+</sup> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> which suggested presence of more anoxic conditions, probably due to locally higher content of organic matter in the aquifer. Hydrodynamic changes could initiate or intensify some hydrogeochemical processes like sulfides and organic matter oxidation, calcite dissolution and gypsum precipitation during draining the aquifer, but also Mn-oxides reduction and Ni and Cd desorption after pit flooding.