

Minerały autigeniczne i osady w strefie hyporeicznej aluwiów Białej Przemszy zanieczyszczonej przez górnictwo rud metali

Dariusz Ciszewski¹, Henryk Kucha¹, Marian Skwarczek¹



D. Ciszewski



H. Kucha



M. Skwarczek

Authigenic minerals and sediments in the hyporheic zone of the Biała Przemsza River polluted by metal ore mining. *Prz. Geol.*, 65: 650–660.

Abstract. Sediments and waters of the hyporheic zone have been investigated in the middle reach of the Biała Przemsza River (southern Poland). The river is polluted with mine waters discharged from lead-zinc ore mines, and ground waters sampled from piezometers in a sand bar are polluted to a similar degree down to a depth of at least 3 m. Very high content of heavy metals in the upper 1 m-thick strata of the bar indicates that their accumulation follows start-up of the lead-zinc mining in the mid-20th century. Common authigenic pyrite, gypsum and other less widespread heavy metal minerals are observed in the sediments of both the mining- and pre-mining

times. It is related to the intense infiltration of sulphate-rich waters into the sand bar and microbially controlled anoxic conditions, which favour pyrite formation.

Keywords: river sediments, pollution, mineralogy, hyporheic zone, Biała Przemsza

Górnictwo i przeróbka rud metali są przyczyną zanieczyszczenia wód powierzchniowych związkami chemicznymi wymywanymi z hałd i składowisk, zrzucanymi wraz z wodami dołowymi lub drenującymi opuszczone sztolnie. Zanieczyszczenia te mogą być transportowane rzekami w formie zawiesiny lub w formie rozpuszczonej i stopniowo ulegać transformacji poprzez sorpcję, wytrącanie, koagulację lub rozpuszczanie. Cząstki stałe mogą się osadzać w korycie rzeki lub na równinie zalewowej w czasie wezbrań, tworząc sekwencje osadów zanieczyszczonych metalami (Ciszewski, Bijata, 2015). Zanieczyszczenia płynące rzeką mogą infiltrować wraz z wodą w aluwia, w ilości i tempie uzależnionym od granulometrii naturalnego osadu, szerokości i spadku dna doliny, geometrii i rzeźby dna koryta oraz gradientu hydraulicznego (Woessner, 2000).

Strefę aluwiów, w której następuje infiltracja wody rzecznej i mieszanie się jej z wodą gruntową, nazywamy hyporeiczną (Triska i in., 1989). Charakterystyczną jej cechą jest przepływ wody przez przestrzenie pomiędzy ziarnami osadu. Panują w niej warunki różniące się fizycznie, chemicznie i biologicznie od występujących w wodach powierzchniowych (Hancock, 2002). Woda przepływająca przez aluwia cechuje się niższą temperaturą, obniżoną zawartością tlenu oraz mniejszą prędkością przepływu. Istotne znaczenie ma występowanie w niej bakterii, które czerpią energię z utleniania i redukcji związków żelaza, siarki i azotu oraz materii organicznej. Mogą one istotnie oddziaływać na zawartość zanieczyszczeń transportowanych rzeką, a ich znaczenie jest proporcjonalne do czasu przepływu wód przez tę strefę (Krause i in., 2011).

Procesy zachodzące w strefie hyporeicznej mogą mieć istotny wpływ na redukcję ładunku zanieczyszczeń transportowanych przez rzeki z kopalń rud metali. Zawartość metali w wodzie jest uzależniona głównie od natężenia procesów wytrącania i adsorpcji tlenków i wodorotlenków

żelaza i manganu (Gandy i in., 2007). Formowanie się tlenków manganu zachodzi w dnie koryta, głównie wskutek utleniania jego związków przy udziale bakterii w warstwie przejściowej pomiędzy warunkami tlenowymi i beztlenowymi. Przy małej ilości żelaza w wodzie związki manganu sorbują jony cynku, niklu, ołowiu, kobaltu lub uranu (Fuller, Bargar, 2014; Harvey, Fuller, 1998). Na dnach koryt żwirowodnych, prowadzących kwaśne wody odcieków z hałd lub starych sztolni, występują naskorupienia wodorotlenków żelaza miąższości nawet kilkudziesięciu centymetrów. Są one skutkiem utleniania pirytu (powszechnego w złożach siarczkowych) w dobrze natlenionych wodach (Benner i in., 1995). Na większych głębokościach pod dnem koryta, na których przeważają warunki redukcyjne, powstające wskutek degradacji materii organicznej przez bakterie oraz tlenowego oddychania mikroorganizmów, obserwuje się rozpuszczanie tlenków i wodorotlenków żelaza i manganu oraz uwalnianie związanych z nimi metali (Gandy i in., 2007). Dla wodorotlenków żelaza, które powstały w wyniku cyklicznych procesów rozpuszczania i wytrącania, zachodzących na skutek zmian warunków utleniających oraz redukcyjnych, charakterystyczne jest wzbogacenie ich w arsen (Xie i in., 2014).

O ile wytrącenia związków żelaza i manganu w dnach rzek żwirowodnych odbierających kwaśne wody kopalniane są dobrze znane, o tyle powstawanie tych minerałów w strefie hyporeicznej rzek o aluwiach piaszczystych nie zostało do tej pory rozpoznane. Prezentowane badania wpisują się w tę lukę, dokumentując zanieczyszczenie metalami i minerałami osadów strefy hyporeicznej rzeki Białej Przemszy na Górnym Śląsku, zasilanej wodami dołowymi z kopalni rud cynku i ołowiu w Bukownie. Ich celem jest wyróżnienie minerałów autigenicznych powstałych *in situ* w łachach korytowych w wyniku transformacji płynących rzeką zanieczyszczeń.

¹AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; ciszewski@geol.agh.edu.pl; kucha@geol.agh.edu.pl; marian.skwarczek@agh.edu.pl.

TEREN BADAŃ

Rzeka Biała Przemsza odwadnia środkową część Wyżyny Śląsko-Krakowskiej i po połączeniu z Czarną Przemszą wpada do Wisły. Na odcinkach rozcinających progi denudacyjne typu kuest, zbudowanych ze skał węglanowych, dno doliny ma kilkaset metrów szerokości. Na odcinkach pomiędzy kuestami, wypełnionych osadami fluwioglacjalnymi (kilku- do kilkudziesięciometrowej miąższości) szerokość dna doliny dochodzi nawet do paru kilometrów. W całym biegu rzeki, o długości ponad 60 km, występują niemal wyłącznie aluwia piaszczyste. Na badanym odcinku, znajdującym się w środkowym biegu rzeki, spadek dna doliny zmniejsza się, a koryto rozszerza się kilkukrotnie, nawet do szerokości 50 metrów. Transportowane osady akumulują się, tworząc liczne łachy korytowe (ryc. 1). Tendencja do akrecji osadów występuje na tym odcinku od połowy XIX w., gdy w odległości około 1 km w dół rzeki powstał próg ochraniający most kolejowy, a następnie w latach 30. XX w. zbudowano ujęcie wody i związane z nim zabezpieczenia w postaci progów. Konstrukcje te, wraz z tarasem plejstoceniowym, przyczyniły się do lateralnej stabilizacji koryta w XX w., sprzyjającej rozwojowi pokrywy turzycowisk, które zajęły większość łach korytowych. Turzyce zaczęły się rozrastać, gdy powierzchnia łach osiągnęła poziom zbliżony do przeciętnego położenia zwierciadła wody w rzece. Przeciętny poziom wody jest mało zróżnicowany w ciągu roku, gdyż przepływy są na tym odcinku kształtowane przez stosunkowo stałe zrzuty wód dołowych z kopalni rud cynku i ołowiu, funkcjonującej od 1954 r. Przeciętnie połowa wody z całkowitego przepływu rzeki w środkowym biegu, ok. 4 m³/s, pochodzi z kopalni w Bukownie. Kopalnia zrzuca wody dołowe ok. 30 km powyżej badanego odcinka rzeki, o składzie chemicznym znacznie odbiegającym od naturalnego (Ciszewski, 1998).

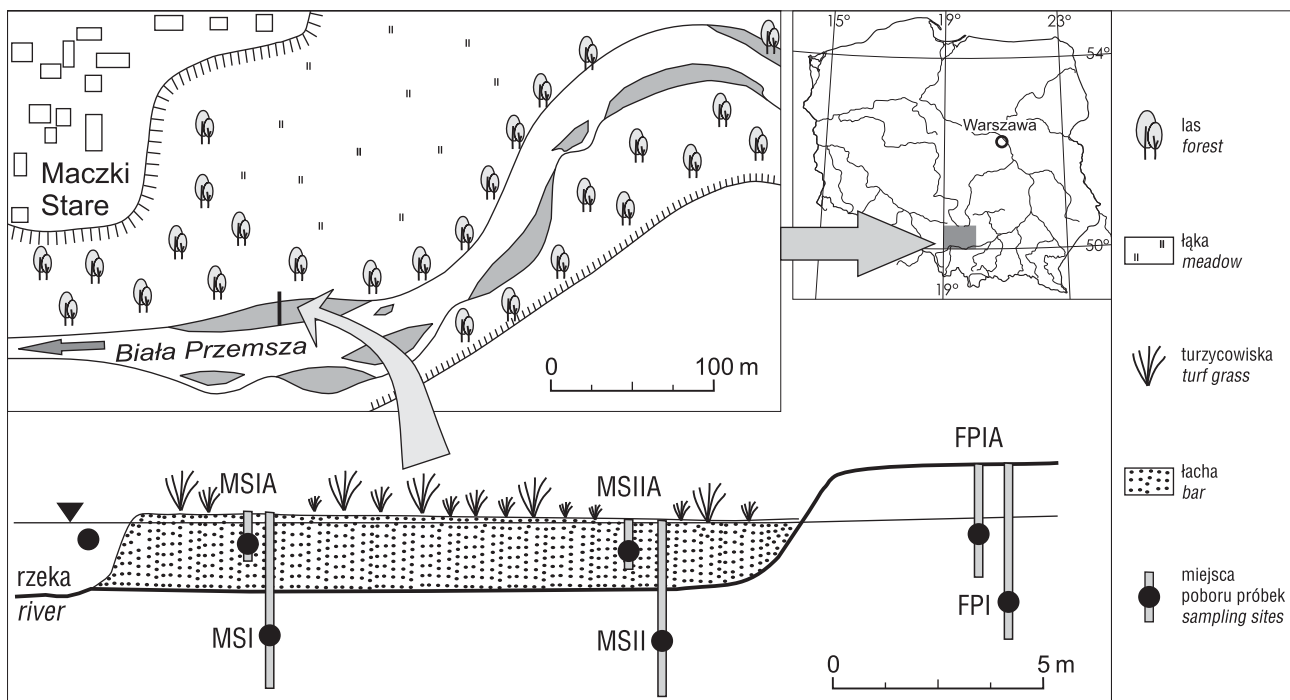
METODYKA BADAŃ

Sześć piezometrów zainstalowano w przekroju poprzecznym przez boczną łączę korytową oraz przybrzeżną część równiny zalewowej Białej Przemszy koło miejscowości Maczki. Trzy z nich miały głębokość 1 m, a trzy – 4 m. Cztery piezometry umieszczono na łasze, a dwa na równinie zalewowej (ryc. 1).

Wodę do badań pobierano z zainstalowanych piezometrów 10 razy w ciągu jednego roku. Po przesączeniu jej przez filtry 0,45 μm, w ciągu 48 godzin od pobrania wykonywano standardową analizę składu makrojonów za pomocą chromatografii cieczowej. Wcześniej w terenie w niefiltrowanych próbkach wody oznaczano pH, przewodność i zawartość tlenu. Ponadto w próbkach wody przefiltrowanej i zakwaszonej do pH 2 wykonano metodą ICP MS analizy zawartości Zn, Cd, Pb i Fe.

Podczas wykonywania piezometrów uzyskano trzy 4-metrowe rdzenie osadów. Rdzenie te podzielono na odcinki długości 30 cm, z których łącznie wydzielono 39 próbek osadów przeznaczonych do badań składu granulometrycznego oraz zawartości metali ciężkich. Określono w nich straty prażenia w temperaturze 550°C i zawartość frakcji <0,2 mm. Ponadto osad frakcji <0,063 mm ekstrahowano przy użyciu kwasu azotowego w bombach teflonowych, a w uzyskanych roztworach oznaczono zawartość Cd, Zn i Fe z zastosowaniem metody ASA.

Z 2 rdzeni pochodzących z łachy korytovej (MSI, MSII), reprezentujących hyporeiczną strefę aluwów, pobrano po 4 próbki osadów o największej zawartości materii organicznej i najdrobniejszej frakcji ziaren. Cechy te oceniono makroskopowo. Tych 8 próbek poddano badaniom mineralogicznym. W celu uniknięcia utlenienia związków zredukowanych, odsączono je najpierw z wody i wysuszone w eksykatorze próżniowym. Analizę składu mineralogicznego wykonano w świetle odbitym pod mikroskopem optycznym Nikon Eclipse LV100POL, na



Ryc. 1. Lokalizacja terenu badań i punktów poboru próbek wody i osadów
Fig. 1. Location of the study area and sampling sites of water and sediments

preparatach utwardzonych żywicą epoksydową i polerowanych przy użyciu diamentowej pasty polerskiej bez wody, w celu zachowania minerałów rozpuszczalnych w wodzie. Udział frakcji pylastej w preparatach określono na podstawie pomiarów powierzchni zajmowanej przez daną frakcję, wyznaczonej pod mikroskopem stereoskopowym z wykorzystaniem programu Smart Analysis Pro firmy Delta Optical. Badania składu chemicznego faz mineralnych prowadzono na mikroskopie skaningowym FESEM Hitachi S-4700 w Laboratorium Mikroskopii Skaningowej z Emisją Polową i Mikroanalizy w Instytucie Nauk Geologicznych UJ w Krakowie oraz za pomocą mikrosondy elektronowej na urządzeniu JEOL JXA-8100/8200 w Laboratorium Pierwiastków Krytycznych AGH-KGHM Polska Miedź SA. Na podstawie obserwacji prowadzonych pod mikroskopem optycznym wytypowano obszary do szczegółowych badań na mikroskopie skaningowym, wykonując dokumentację fotograficzną najbardziej charakterystycznych minerałów i ich skupień. Pod mikroskopem optycznym wykonano łącznie 93 fotografie w różnej skali powiększenia, w zależności od wielkości analizowanego obiektu. Następnie prowadzono dokładniejsze badania mniejszych obiektów pod mikroskopem skaningowym, dokumentując ich obrazy na mikrozdjęciach (w łącznej liczbie 64) i jednocześnie wykonując 337 punktowych analiz składu chemicznego. Na podstawie składu chemicznego oraz właściwości optycznych analizowanych obiektów zidentyfikowano minerały występujące w strefie hyporecznej.

WYNIKI BADAŃ

Skład chemiczny wody

W czasie badań nie obserwowano istotnych zmian poziomu wody ani sezonowej zmienności jej właściwości chemicznych. W piezometrach łąchy korytowej zwierciadło wody znajdowało się przeważnie na głębokości około 5 cm p.p.t. i wahało się w granicach kilku centymetrów, natomiast na równinie zalewowej występowało ono na głębokości około 80–90 cm p.p.t.

Cechą charakterystyczną wód płynących Białą Przemszą w jej środkowym biegu jest odczyn zasadowy oraz podwyższona mineralizacja w stosunku do naturalnej, związana z dużym udziałem siarczanów, wodorowęglanów oraz kationów wapnia, magnezu i sodu (tab. 1), pochodzących głównie z kopalni rud cynku i ołowiu (Aleksander-Kwaterczak, Ciszewski, 2016). Istotnie wyższe od występujących w naturalnych wypływach wód w dolinie Białej Przemszy są także koncentracje cynku, kadmu i ołowiu, natomiast niższe są koncentracje żelaza (Ciszewski, Bijata, 2015).

Skład chemiczny wód gruntowych, zarówno w osadach łąchy korytowej, jak i równiny zalewowej, znajduje się pod wpływem infiltrujących wód rzecznych i w stosunku do nich w małym stopniu jest zmieniony. Widoczna jest jednak modyfikacja pH. Odczyn wód gruntowych wyraźnie zmniejsza się zarówno w kierunku brzegu rzeki, jak i po-

Tab. 1. Charakterystyka składu chemicznego wód powierzchniowych i podziemnych w punktach poboru prób na Białej Przemszy k. Maczek (wartości mediany)

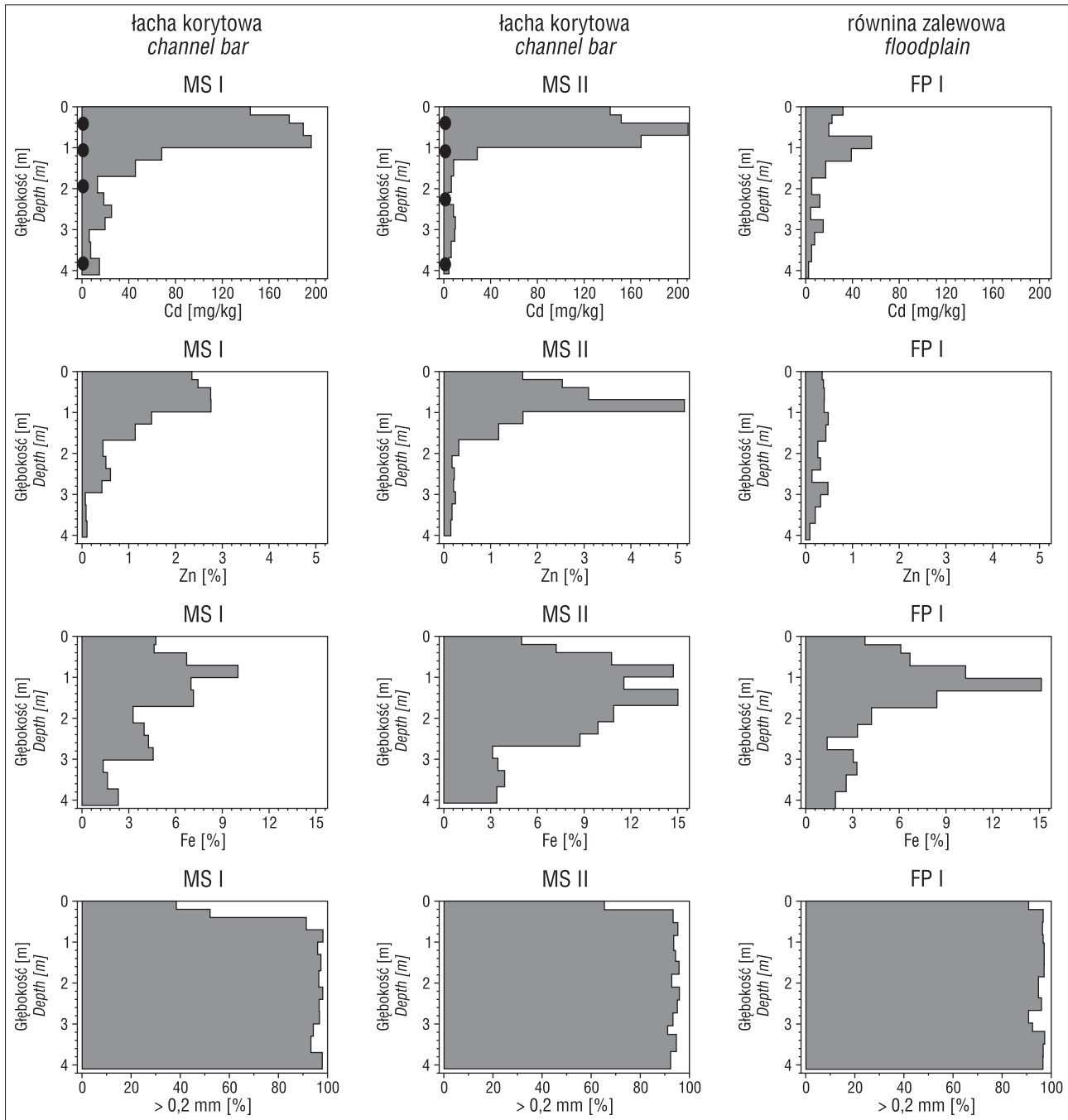
Table 1. Surface and ground water characteristic in sampling sites on the Biała Przemsza River at Maczki (median values)

Cechy i składniki chemiczne <i>Features and chemical compounds</i>	Zawartość w wodzie pobranej z / <i>The content in water taken from</i> [mg/dm ³]						
	rzeki <i>river</i>	osadów łąchy <i>bar sediments</i>				osadów równiny <i>floodplain sediments</i>	
		profil / <i>profile</i> MSI głęb. / <i>depth</i> 3 m	profil / <i>profile</i> MSIA głęb. / <i>depth</i> 0,6 m	profil / <i>profile</i> MSII głęb. / <i>depth</i> 3 m	profil / <i>profile</i> MSIIA głęb. / <i>depth</i> 0,6 m	profil / <i>profile</i> FPI głęb. / <i>depth</i> 3 m	profil / <i>profile</i> FPIA głęb. / <i>depth</i> 1 m
Ca	118	115	129	118	141	135	134
Mg	33	32	30	33	35	37	36
Na	22	23	21	17	11	21	9
K	5,6	5,1	4,0	4,8	4,5	3,0	0,8
NH ₄	0,72	0,47	0,16	0,72	0,51	0,19	0,44
HCO ₃	278	273	341	273	390	311	297
SO ₄	198	210	181	179	191	248	211
Cl	35	33	28	28	29	33	31
NO ₃	8,4	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	5,2
NO ₂	0,22	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	0,67
PO ₄	0,39	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.
F	0,74	0,37	0,35	0,46	0,270	0,16	0,308
Cd [µg/dm ³]	3,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	3,3
Pb [µg/dm ³]	36	2,1	5,0	2,8	6,2	11,5	32
Zn [µg/dm ³]	878	14	681	11	21	11	950
Fe (µg/dm ³)	148	798	6795	3042	12006	4804	940
Przewodność [µS] <i>Conductivity [µS]</i>	885	875	904	831	979	961	915
pH	8,1	7,5	6,8	7,3	6,9	7,0	6,5

wierzchni terenu, co można wiązać z obecnością związków próchnicznych, pochodzących z intensywnej humifikacji szczątków roślin. Niższa zawartość sodu i potasu w płytkich wodach gruntowych równiny zalewowej niż w rzecze może wynikać z dopływu wód gruntowych z obszaru dna doliny. Wielokrotnie wyższa zawartość żelaza w wodach gruntowych niż powierzchniowych może być związana z warunkami redukcyjnymi wywołanymi niemal całkowitym brakiem tlenu w badanych wodach. Jest ona charakterystyczna dla płytkich wód gruntowych w środkowym odcinku doliny Białej Przemszy (Aleksander-Kwaterczak, Ciszewski, 2016).

Zawartość metali ciężkich w osadach

Osady łacy korytovej składają się głównie z mało zróżnicowanych i słabo warstwowanych piasków średnioziarnistych. Udział osadów frakcji poniżej 0,2 mm wynosi przeważnie 5–10%, z wyjątkiem powierzchniowej warstwy o miąższości ok. 20 cm, w której ta zawartość waha się od 40 do 60% (ryc. 2). Taka zmienność jest związana z obecnością pokrywy roślinnej, która przechwytuje transportowaną przez rzekę zawieszinę, sprzyjając osadzeniu się jej na powierzchni łacy korytovej. W odróżnieniu od osadów łacy korytovej prawie cały profil osadów równiny

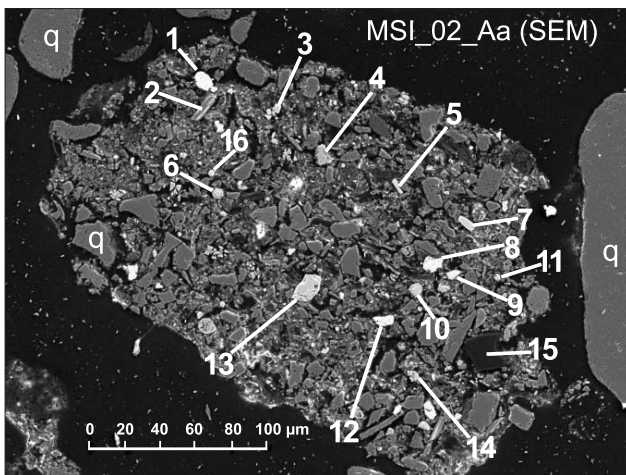


Ryc. 2. Zmienność koncentracji Cd, Zn i Fe oraz zawartość frakcji osadu >0,2 mm w badanych profilach. Czarne kropki na profilach MS I i MS II oznaczają miejsca poboru próbek do analiz mineralogicznych

Fig. 2. Distribution of Cd, Zn and Fe, and contents of sandy fraction of sediment >0.2 mm in the sampled profiles. Black dots on profiles MS I and MS II indicate samples analyzed for mineralogy

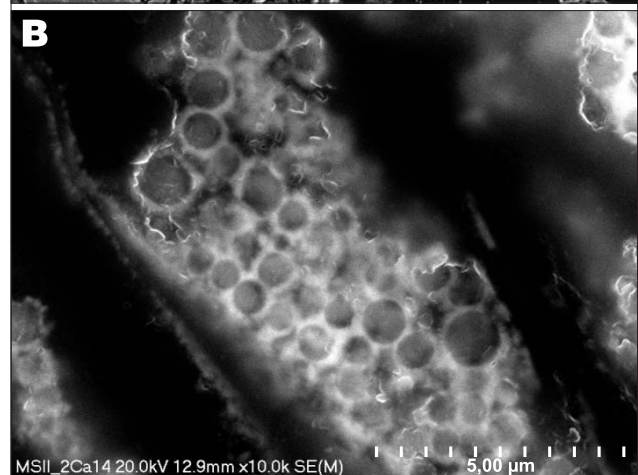
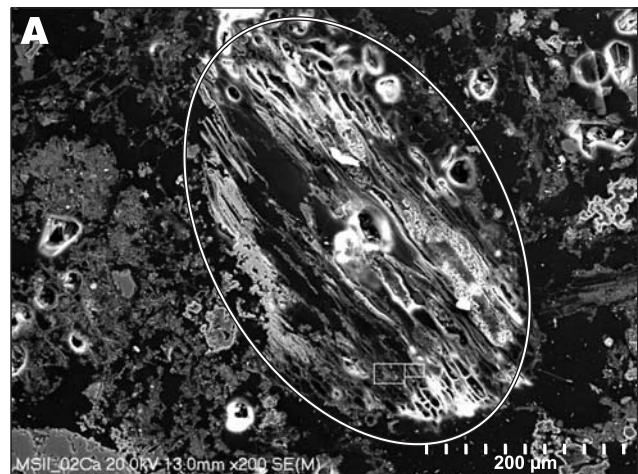
zalewowej cechuje znacznie mniejszy udział (<3%) frakcji poniżej 0,2 mm – poza tym, pod względem granulometrii, osady łachy korytowej nie różnią się od osadów równiny zalewowej. W osadach łachy korytowej zaznaczają się natomiast pojedyncze, cienkie wkładki piasków bardzo drobnoziarnistych koloru szaroczarne, świadczące o większej zawartości materii organicznej. Jednak zawartość materii organicznej we wszystkich badanych próbkach osadów nie przekracza 2%, z wyjątkiem warstwy powierzchniowej, w której dochodzi do 10%.

Wyraźnie widoczne są duże różnice w zawartości cynku i kadmu w badanych osadach łachy korytowej, kontrastujące ze stosunkowo równomiernym rozmieszczeniem tych metali w osadach równiny zalewowej. W obu badanych profilach łachy korytowej (MSI i MSII) zaznacza się skokowy wzrost ich koncentracji na głębokości ok. 1 m. Bardzo duża zawartość cynku i kadmu we frakcji pylastej osadu, zbliżona do zawartości w wydobywanych w kopalni rudach Zn-Pb wskazuje, że osady te akumulowały się po uruchomieniu eksploatacji w II połowie XX w. Osady znajdujące się na głębokości poniżej 1 m są więc starsze i zapewne powstały na przełomie XIX i XX w., po wybudowaniu na Białej Przemyśle progów rzecznych w niewielkiej odległości poniżej miejsca badań. Znaczące, ale szybko zmniejszające się zanieczyszczenie osadów metalami poniżej głębokości 1 m p.p.t. jest więc efektem zmian postdepozycyjnych, wynikających z przepływu zanieczyszczonej wody rzecznej przez łachę korytową. Wskazują na to skład chemiczny wód gruntowych, podobny do rzecznej, oraz intensywny dopływ wody podczas pompowań. O procesach diagenetycznych w utworach łachy korytowej świadczy również widoczne w profilach zróżnicowanie za-



Ryc. 3. Fotomikrografia SEM typowego osadu łachy piaszczystej, składającego się z drobnych klastów: kwarcu (q), dolomitu Fe-Zn (1), okruchów pirytu z przeróbki rud (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14), klastów antracytu (15) oraz pirytu framboidalnego (11, 16), spojonych matrycą mułowcową. Matryca mułowcowa składa się z drobnej mieszaniny materiału ilasto-organicznego, zawierającego relikty bakterii i materiału roślinnego. Preparat MSI/02A z profilu MSI z głębokości 30–60 cm

Fig. 3. SEM image of a typical fragment of channel bar sediment consisting of small clasts of quartz (q), Fe-Zn dolomite (1), pieces of pyrite from the Zn-Pb ore processing (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14), anthracite clasts (15), and framboidal pyrite (11, 16) cemented by mudstone matrix. Mudstone matrix is made up of a fine mixture of clay-organic material containing bacteria remnants and plant material. Sample MSI/02A from profile MSI, depth 30–60 cm



Ryc. 4. A – fotomikrografia SEM tkanki roślinnej (zaznaczona owalem) z widoczną teksturą komórkową. Wnętrza komórek roślinnych są wypełnione relikdami bakterii zmineralizowanych siarczkami i oksysulfidami. Obszar w ramce jest powiększony na rycinie 4B. Preparat MSII/2C z profilu MSII z głębokości 30–60 cm; B – fotomikrografia SEM obszaru zaznaczonego na ryc. 4A, ukazująca relikty bakteryjne wypełniające wnętrza komórek roślinnych. Ściany komórek bakteryjnych są zbudowane z pirytu lub oksysulfidów, ich wnętrza zaś z oksysulfidów. Preparat MSII/2C z profilu MSII z głębokości 30–60 cm

Fig. 4. A – SEM image of plant material (marked with the oval) with cellular texture. Innards of plant cells are filled up with bacterial relicts mineralized with sulphides and oxysulphides. Sample MSII/2Ca from profile MSII, depth 30–60 cm; B – SEM image of the boxed area in Fig. 4A, showing bacteria relicts filling the innards of plant cells. Bacterial cell walls are made up of pyrite and/or oxysulphides, their innards are composed of oxysulphides. Sample MSII/2C from profile MSII, depth 30–60 cm

wartości żelaza, którego maksymalne koncentracje w łasze korytowej występują na tej samej głębokości (1–2 m p.p.t.) co w osadach równiny zalewowej w profilu FP. Wiąże się to z występowaniem znacznych ilości żelaza w wodach gruntowych dopływających z obszaru tarasu zalewowego (tab. 1) i wytrącaniem się jego związków w poziomie zalegającym poniżej zwierciadła wód, na głębokości ok. 90 cm.

Skład mineralny osadów

Próbki osadów łachy korytowej, badane pod względem mineralogicznym, w 90–99% składają się z detrytycznego kwarcu, z niewielką domieszką skaleni, ostrokrawędzistych klastów żużli hutniczych oraz dolomitów kruszczoonych.

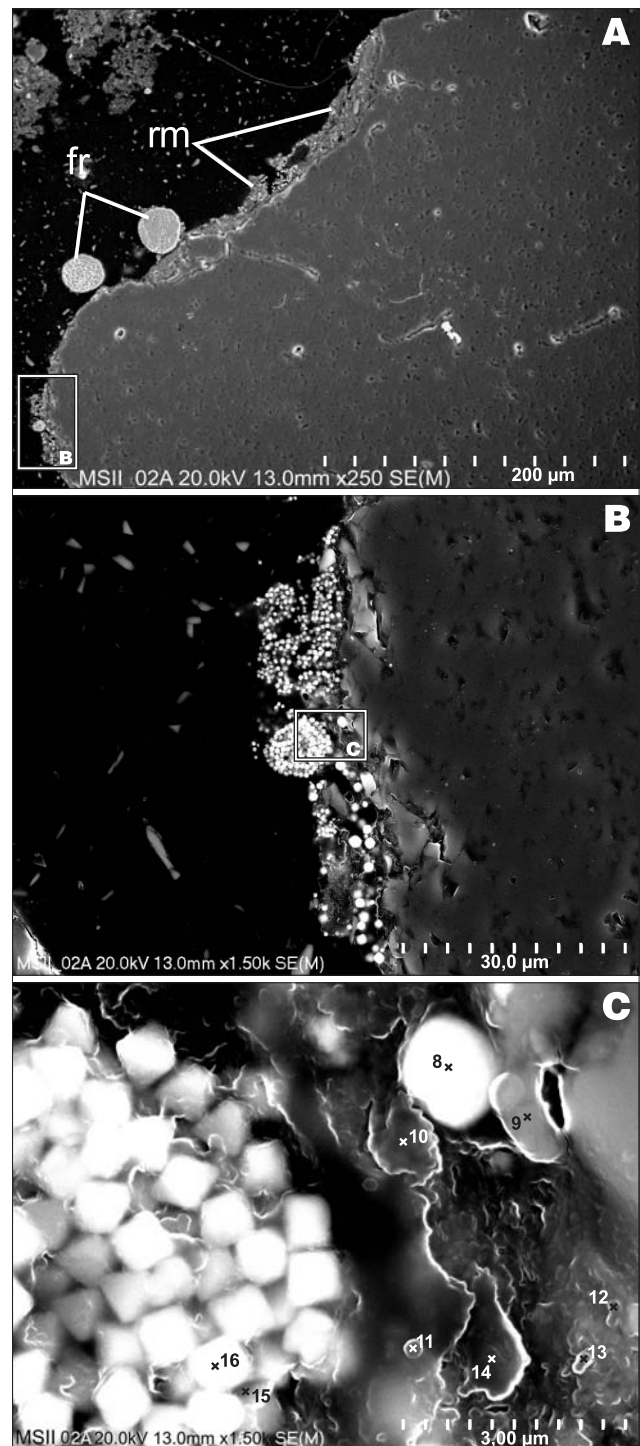
Makroskopowa selekcja frakcji drobnoziarnistej, zastosowana do przygotowania preparatów mikroskopowych, umożliwiła redukcję zawartości kwarcu i zwiększyła udział innych minerałów oraz materii organicznej, ułatwiając ich identyfikację. Dzięki temu w badanych szlifach zaobserwowano liczne klasty sfalerytu, hematytu, galeny oraz anglezytu, pochodzące z kopalni i zakładu przeróbki rud, a także ortoklazu, będącego materiałem wietrzeniowym utworów polodowcowych. Ponadto zarejestrowano pojedyncze ziarna żuźli, hyalofanu, andezynu, ilmenitu i tytanitu. Wśród ziaren badanego osadu często występują agregaty różnych klastów, spojone materiałem ilasto-organicznym, a także gips. Pospolite są także siarczki żelaza reprezentowane przez piryt.

W wielu badanych próbkach występuje materia organiczna, która wraz z materiałem ilastym stanowi spoiwo agregatów różnych klastów, m.in.: kwarcu, dolomitu Fe-Zn, pirytu z przeróbki rud i antracytu (ryc. 3). W osadach są także widoczne fragmenty detrytusów roślinnego o znacznym stopniu degradacji przez bakterie, jednak o zachowanej budowie komórkowej (ryc. 4). Na działalność bakterii wskazuje występowanie ich sfosylizowanych komórek, wypełniających komórki roślinne (ryc. 4B). Część materii organicznej jest dalece przeobrażona i może być określana jako wityryt. Limonit, występujący w badanych osadach piaszczystych, może pochodzić zarówno z naturalnych procesów wietrzeniowych skał obszaru zlewni (np. Fe-dolomitów kruszczoonych i związanych z nimi rud siarczko-wych), jak i z odpadów górniczych lub jest minerałem autogenicznym. Nie ma jednak możliwości rozróżnienia jego genezy w badanych próbkach osadów.

Minerały autogeniczne

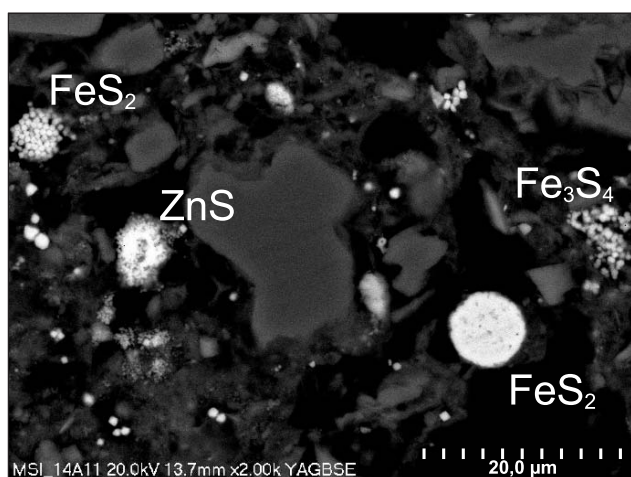
Częstym minerałem autogenicznym w drobnoziarnistych osadach łachy korytovej Białej Przemszy jest piryt (ryc. 5). W badanych próbkach tych osadów, wzbogaconych w materię organiczną, stanowi on nawet do 25% minerałów innych niż kwarc. Występuje on w skupieniach ziaren o różnym stopniu złożoności. Najczęściej tworzy sub-

mikronowe mikrokryształy luźno rozproszone lub zgrupowane w nieuporządkowanych skupieniach na ziarnach kwarcu. Zaobserwowano także regularne, upakowane, kuliste nagromadzenia pirytu, nazywane framboidami, oraz otoczki złożone z wielu warstw euhedralnych kryształów pirytu (ryc. 5A–C, 6; ryc. 3). Niektóre z ziaren pirytu są otoczone minerałami ilastymi, które współwystępują z nimi, tworząc spoiwo pojedynczych ziaren albo mniej lub bardziej ciągle otoczki (ryc. 5C). Skład chemiczny minerałów ilastych spoiwa jest zbliżony do illitu i tosudytu, które ulegają chlorytyzacji. Mogą one zawierać nawet kilkuprocentowe domieszki Zn (tab. 3). Oprócz pirytu występują również agregaty owalnych, submikronowych kryształów sfalerytu (ZnS), tworzących skupienia otoczone łuseczkami



Ryc. 5. **A** – fotomikrografia SEM ziarna kwarcu ze spoiwem obwódkowym (rm) złożonym z materii ilasto-organicznej z framboidalnym pirytem (fr). Preparat MSII/02A z profilu MSII z głębokości 30–60 cm; **B** – fotomikrografia SEM obszaru zaznaczonego na rycinie 3A., ukazująca ziarna kwarcu ze spoiwem obwódkowym, złożonym z materii ilasto-organicznej z siarczkami framboidalnymi; **C** – fotomikrografia SEM obszaru zaznaczonego na rycinie 3B, przedstawiająca ziarno kwarcu z obwódką spoiwa złożonego z pirytu ($\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{S}_2$ (9, 14) i jego framboidalnych form (8, 15, 16), framboidów ($\text{Fe}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}_2$ z łuseczkami minerałów ilastych (10, 11) oraz globuli SiO_2 (12) i ($\text{Fe,Zn})\text{S}$ (13)

Fig. 5. **A** – SEM image of quartz grain with rim cement (rm) consisting of clay-organic matter with framboidal pyrite (fr). Sample MSII/02A from profile MSII, depth 30–60 cm; **B** – SEM image of the area boxed in Fig. 3A, showing a quartz grain with rim cement composed of clay-organic matter with framboidal pyrite; **C** – SEM image of the area boxed in Fig. 3B, showing cement surrounding a quartz grain composed of pyrite ($\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{S}_2$ (9, 14) and its framboidal forms (8, 15, 16), framboids ($\text{Fe}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}_2$ wrapped in clay flakes (10, 11), SiO_2 globule (12) and ($\text{Fe,Zn})\text{S}$ globule (13)



Ryc. 6. Obraz YAGBSE sfalerytu (ZnS), greigitu (Fe_3S_4) oraz framboidalnego pirytu (FeS_2). Preparat MSI/14A z profilu MSI z głębokości 360–390 cm

Fig. 6. YAGBSE image of sphalerite (ZnS), greigite (Fe_3S_4) and framboidal pyrite (FeS_2). Sample MSI/14A from profile MSI, depth 360–390 cm

minerałów ilastych (ryc. 6). Owalne agregaty sfalerytu, o wielkości nawet do 10–20 μm , są przerośnięte materiałem ilastym. Zawartość Fe w agregatach sfalerytowych wynosi od <0,03 do 9,02% (tab. 2). Owalne agregaty o wielkości do 20 μm może tworzyć także greigit (Fe_3S_4). Może on zawierać domieszkę Zn (ryc. 6; tab. 3).

Zachowanie się widocznego kształtu ścian bakterii w komórkach roślin obecnych w badanych osadach (ryc. 4A–B) jest możliwe dzięki ich mineralizacji przez siarczki i oksysiarzki żelaza, rzadziej cynku. Ponadto częstym minerałem obserwowanym w osadach jest gips. Udział jego euhedralnych kryształów dochodzi nawet do 20% badanego osadu w niektórych próbkach, a ich wielkość może osiągać nawet 100 μm (ryc. 7A–C). Badany gips nie zawierał na ogół żadnych domieszek, oprócz rzadko występującej domieszki Fe, dochodzącej do ok. 3% (tab. 3). Obecność gipsu o pokroju euhedralnym wskazuje na krystalizację w świeżym, niescementowanym osadzie, a częściowa degradacja wynika z rozpuszczania przez wodę. Liczne zastąpienia gipsu przez różne formy kryształów pirytu są pospolite

Tab. 2. Skład chemiczny pirytu framboidalnego i skupień sfalerytu w losowo wybranych próbkach z profilu MSI i MSII o wymiarach euhedralnych kryształów większych niż 1 μm [%]

Table 2. Chemical composition of framboidal pyrite and sphalerite aggregates in random samples from MSI and MSII profiles with size of individual euhedra above 1 μm [%]

Parametry statystyczne Statistical parameters	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Zn	Liczba oznaczeń Number of markings
framboidalny piryt / framboidal pyrite									
\bar{x}	–	0,12	0,50	52,24	–	–	45,41	0,56	n = 30
min	–	≤0,01	≤0,02	48,91	–	–	36,63	≤0,03	–
max	–	2,02	3,84	54,04	–	–	47,11	13,00	–
skupienia sfalerytu / sphalerite aggregates									
\bar{x}	–	0,17	0,39	32,73	–	–	3,89	62,88	n = 13
min	–	≤0,01	≤0,02	29,83	–	–	1,78	57,30	–
max	–	1,02	2,04	35,77	–	–	9,02	66,15	–

(ryc. 7A, B) i wskazują na przemiany, które pojawiły się po zaistnieniu warunków redukcyjnych w osadach wraz z ich akrecją. Rozpuszczenie całkowite kryształów gipsu wodą destylowaną w polerowanej próbce ukazuje, że kryształy gipsu są pierwotne w stosunku do framboidalnego pirytu, który krystalizował na ich powierzchni. Piryty te okrywały masowo oryginalną powierzchnię kryształu gipsu (ryc. 7C).

W osadach z siarczkami powszechnie współwystępują oksysiarzki o zawartości tlenu dochodzącej do 20%. Najczęściej głównym kationem w badanych oksysiarzkach jest Fe, któremu towarzyszą domieszki cynku (tab. 3). Żelazo wchodzi w skład materii organicznej i osiąga w niej zawartość aż do 18% (tab. 3).

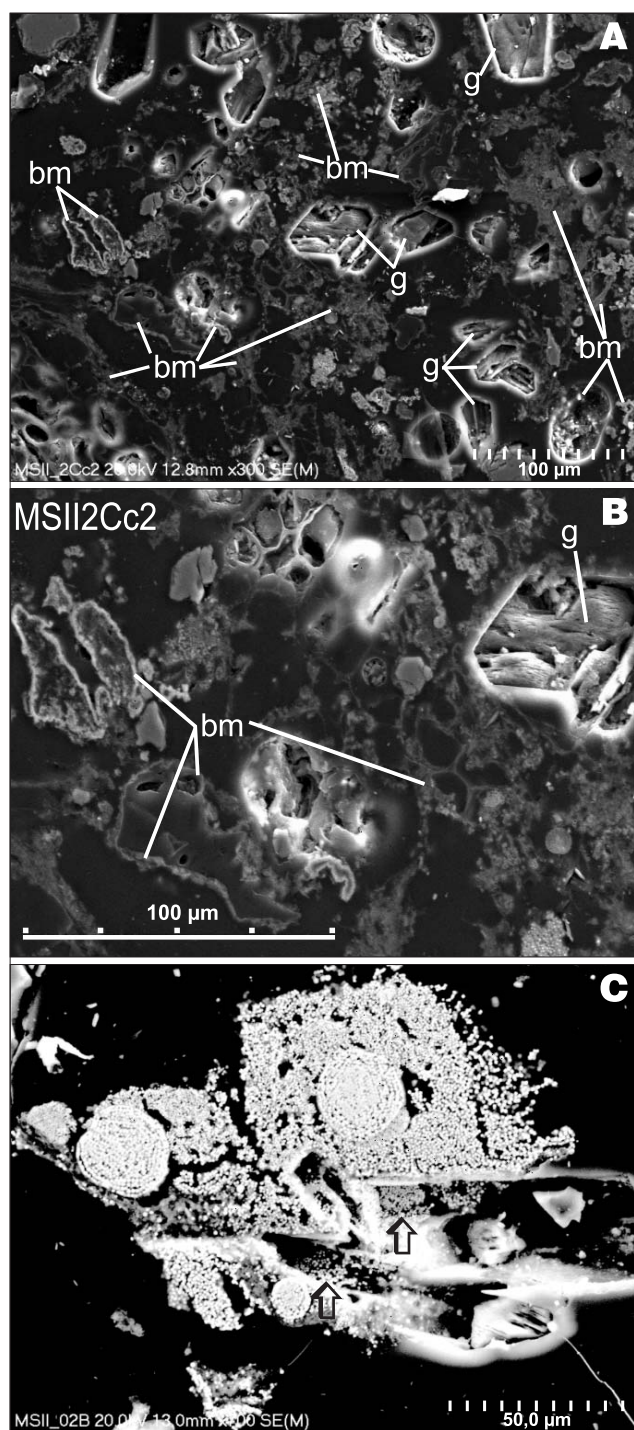
DYSKUSJA WYNIKÓW

Formowanie się pirytu we współczesnych osadach było wielokrotnie obserwowane w środowiskach o warunkach redukcyjnych. Takie warunki są charakterystyczne zarówno dla płytkomorskich osadów morskich w estuariach i na równinach pływowych, w których występuje znaczne nagromadzenie materii organicznej, jak i dla osadów głębokomorskich (Cavalazzi i in., 2014; Otero i in., 2013). Współcześnie formowanie się pirytu jest obserwowane w warunkach beztlenowych występujących w jeziorach, glebach i torfowiskach (Shi i in., 2001; Zhang i in., 2014; Kasper i in., 2013; Smieja-Król i in., 2015). W środowiskach tych najlepsze warunki do powstawania pirytu panują w strefie o dużym gradiencie zawartości tlenu, na przykład na granicy wody i osadu, zapewniających jednoczesną dostępność rozpuszczonego żelaza, siarczanów oraz tlenu (Wilkin i in., 1996).

Wyniki licznych eksperymentów dowodzą, że piryt może krystalizować z roztworów, w których występują wielosiarzki, bez udziału bakterii (Rickard, 2012). Dość powszechnie uważa się jednak, że we współczesnych osadach najczęściej powstaje on dzięki dekompozycji materii organicznej przez bakterie anaerobowe (*sulphate reducing bacteria*), produkujące siarkowodor wskutek redukcji siarczanów, zachodzącej dzięki procesom życiowym bakterii. Siarkowodor ten może następnie reagować z amorficznym FeS, tworząc piryt (Schoonen, 2004). Dlatego też obecność materii organicznej ma kluczowe znaczenie dla powstawa-

Tab. 3. Skład chemiczny wybranych minerałów i faz amorficznych zidentyfikowanych w wybranych próbkach osadów rzecznych
 Table 3. Chemical composition of the selected minerals and amorphous phases identified in the selected sediments samples

Preparat / Sample Profil / Głębokość Profile / Depth	% wag. / wt. % liczba moli / number of moles											Suma / Total Mineral / Mineral					
	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti		Fe	Zn	As	Ba	
MSI08Be12 MSI/180–210 cm						0,99	43,17 4,00						56,51 3,01	0,16 0,01			100,83 greigit / greigit
MSI08Be15 MSI/180–210 cm							41,58 4,00						58,98 3,26				100,56 greigit / greigit
MSI08C19 MSI/180–210 cm		~7,20 0,95					33,89 2,00						57,91 1,96	0,49 0,01			99,49 oksyd siarczek / oxysulphides (Fe,Zn) ₂ S ₂ O
MSI08C20 MSI/180–210 cm							34,64 1,00						64,39 1,08				99,03 pirotyn / pyrrhotite
MSII02C6 MSII/30–60 cm		19,68 1,39		0,31 0,01	0,37 0,01	28,37 0,88			0,47 0,01			51,20 1,04		0,33			100,73 oksyd siarczek / oxysulphides Fe ₃ S ₃ O ₄
MSII02Ca13 MSII/30–60 cm	74,98	9,98		0,18	0,20	0,63	0,09					13,99					100,0 ściana kom. bakterii / bacterial cell wall
MSII14Bb3 MSII/360–390 cm		~55,0 15,80	0,35 0,07	0,48 0,09	10,27 1,75	21,13 2,46		3,94 0,46	0,88 0,10			3,99 0,33	3,87 0,27				99,56 illit/chloryt / illite/chlorite
MSII02B11 MSII/30–60 cm		~54 13,49		0,90 0,15	16,80 2,34	23,35 3,32	0,32 0,04	2,05 0,21	0,34 0,03	1,30 0,11		0,61 0,04					99,67 illit/chloryt / illite/chlorite
MSII14Ba1 MSII/360–390 cm		45,00 7,75	0,68 0,08	0,30 0,03	9,19 0,92	31,26 3,00		9,96 0,69				2,69 0,13					100,08 żużel / slag
MSII14Ba4 MSI/360–390 cm		43,0 8,00	0,73 0,10		9,36 0,81	30,06 3,19		12,25 0,94					4,10 0,09				99,50 halofan / halophane
MSII02B9 MSII/30–60 cm		~56 6,00			0,34 0,02	1,57 0,10	0,70 0,04		19,92 0,88			2,97 0,09					98,00 gips / gypsum
MSII02D6a MSII/30–60 cm		~56 5,96				18,82 1,00			23,54 1,01								98,36 gips / gypsum
MSII02D2 MSII/30–60 cm	~52			0,38	5,03	13,98	0,44	0,86	0,41			21,63	0,12	0,5			101,66 spoiwo błonkowe / rini cement
MSII02D4 MSII/30–60 cm	~40				3,45	15,23		0,69	0,73			34,74	0,22	0,53			100,00 spoiwo błonkowe / rini cement
MSII02Ca16 MSII/30–60 cm	63,73	16,79			0,25	0,10			0,16			17,90					100,00 materia organiczna / organic matter
MSII02Ca17 MSII/30–60 cm	87,60	5,15					0,20		0,07			6,29					100,00 materia organiczna / organic matter



←

Ryc. 7. A – fotomikrografia SEM euhedralnego gipsu (g) oraz okryw (bm) powlekających ziarna detrytyczne; okrywy zawierają zarówno siarczki framboidalne, jak i przypuszczalnie sub- μm relikty bakterii. Preparat MSII/2C z profilu MSII z głębokości 30–60 cm; B – obraz SEM euhedralnego gipsu (g) oraz okryw powlekających ziarna detrytyczne. Okrywy zawierają siarczki framboidalne i sub- μm relikty bakterii. Preparat MSII/2C z profilu MSII z głębokości 30–60 cm; C – fotomikrografia SEM preparatu polerowanego, poddanego działaniu wody destylowanej. Na granicach rozpuszczonych, euhedralnych kryształów gipsu są widoczne krustyfikacje framboidalnego pirytu (pozostałości bakterii? zaznaczone strzałkami). Preparat MSII/02B z profilu MSII z głębokości 30–60 cm

Fig. 7. A – SEM image of euhedral gypsum (g) and coatings of detrital grains (bm) containing both framboidal sulphides and presumably sub- μm bacteria relicts. Sample MSII/2C from profile MSII, depth 30–60 cm; B – SEM image of euhedral gypsum (g) and coatings of detrital grains (bm). Coatings contain both framboidal sulphides and sub- μm bacteria relicts. Sample MSII/2C from profile MSII, depth 30–60 cm; C – SEM image of polished sample with euhedral gypsum etched with distilled water to show that framboidal pyrite (bacteria relicts?, arrowed) is growing directly on the surface of euhedral gypsum crystals. Sample MSII/02B from profile MSII, depth 30–60 cm

wytrącać prawdopodobnie bezpośrednio z roztworu (Xu i in., 2016) lub tworzyć się w kolejnym etapie wzrostu framboidów różnej wielkości, od submikronowej do dziesiątków mikrometrów (Sawłowicz, 1993). Jednak nie ulega wątpliwości fakt, że framboidy i towarzyszące im skupienia kryształów pirytu są charakterystyczne dla redukcyjnych środowisk sedimentacji, w których występuje materia organiczna (Cavalazzi i in., 2014). W takich środowiskach powszechna jest bakteryjna redukcja siarczanów, a siarka zredukowana wskutek aktywności bakterii anaerobowych staje się komponentem pirytu (Kucha i in., 2010). Niewątpliwie również w badanych osadach, ze względu na warunki redukcyjne, udział bakterii w formowaniu pirytu jest istotny. Jak się przypuszcza, obwódki wokół ziaren mogą zawierać relikty bakterii, jak w przypadku komórek roślinnych (ryc. 4B). Formowanie siarczków i oksysiarzków jest powszechnym zjawiskiem w badanej strefie hyporeicznej, o czym świadczy powszechna mineralizacja nimi komórek materii organicznej w osadach.

Warstwy, w których występują większe ilości cynku, są wzbogacone w sfaleryt (ZnS). Formy jego występowania, podobne do framboidów pirytu, wskazują na tworzenie się go w osadach być może poprzez zastępowanie komórek bakterii siarkowych lub bezpośrednią redukcję jonów cynku przy udziale bakterii. Proces takiej bezpośredniej redukcji udokumentowano w zalanej kopalni Piquette we Francji (Labrenz i in., 2000), gdzie bakteryjne maty framboidalnego sfalerytu powstały na drewnianych wspornikach obudowy. Podobne biotekstury opisano także w złożach Zn-Pb Bleiberg w Austrii, jako naskorupienia mat bakteryjnych, reprezentowanych przez mikrozonalny sfaleryt (Kucha, Stumpf, 1992; Kucha, Viane, 1993; Kucha i in., 2005, 2010).

Spoivo obwódkowe na ziarnach detrytycznego kwarcu (ryc. 5C), zawierające mikro- i nanoeuhedra $\text{Fe}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{S}_2$ oraz $(\text{Fe}, \text{Zn})\text{S}$, jest identyczne z formami występującymi

nia pirytu, a jej brak ogranicza jego występowanie (Cavalazzi i in., 2014). Obecność kryształów framboidalnego pirytu w osadach jest uważana za typowy przejaw procesów wczesnej diagenety (Wilkin i in., 1996).

Zarówno dość regularne kryształy euhedralne, luźno występujące w osadzie, jak i ich framboidalne skupienia, są często obserwowane w osadach współczesnych, ale również w osadach kopalnych. Ich geneza, mimo wielu badań, nie została do tej pory jednoznacznie wyjaśniona, co najprawdopodobniej wynika z wielu możliwych mechanizmów ich powstawania. Podczas gdy framboidy mogą tworzyć się pośrednio poprzez agradacyjną konwersję amorficznego FeS , to euhedralne kryształy mogą się

w matach bakteryjnych w złożach Zn-Pb Bleiberg, gdzie skład izotopowy siarki jednoznacznie sugeruje ich bakteryjne pochodzenie (Kucha i in., 2010).

Wyniki syntezy abiotycznego i biogenicznego sfalerytu wykazały (Xu i in., 2016), że sfaleryt abiotyczny tworzy polikrystaliczne, nieuporządkowane agregaty o rozmiarach indywidualnych form poniżej 2–3 nm, których krystalizacja w niskich temperaturach w wodzie jest zahamowana poprzez niestabilność powierzchni fazy stałej. Proces biogeniczny jest znacznie wydajniejszy i szybszy – skutkuje powstaniem zrostów sfaleryt–wurcyt o wielkości 4–12 nm (Xu i in., 2016). Proces wzrostu kryształów pochodzenia biogenicznego jest prawdopodobnie wspomagany przez metabolity bakterii redukujących siarczan (Xu i in., 2016). W badanych preparatach z osadów Przemszy wielkość najmniejszych krystalitów ZnS, otoczonych płatkami minerałów ilastych, wynosi ok. 15–50 nm, a największych 80–150 nm (ryc. 5C).

Siarka siarczanowa powszechnie występuje w wodach morskich, w wodach słodkich zaś jej koncentracje są znacznie niższe. Jednak wody Białej Przemszy charakteryzują się dużą zawartością siarczanów, która jest skutkiem zrzutów wód kopalnianych, zawierających siarczan pochodzące z utleniania siarczokowych rud Zn-Pb. W strefie hyporeicznej tej rzeki siarka siarczanowa jest więc powszechnie dostępna. Żelazo dopływa natomiast zarówno z wodami rzecznyymi, jak i gruntowymi. Znacznie wyższa koncentracja Fe w strefie hyporeicznej niż w wodach rzecznych i gruntowych jest zapewne efektem jego retencjonowania wskutek zróżnicowania warunków oksydoredukcyjnych w przekroju łachy korytowej. Wskazuje na to wyraźna kumulacja Fe na głębokości ok. 1 m, gdzie występuje ono zarówno w formie siarczkowej, jak i tlenkowych (ryc. 2).

W warstwach lub wkładkach bogatych w materię organiczną istnieją odpowiednie warunki do wytrącania się pirytu *in situ*. Pośrednio może o tym świadczyć fakt występowania w tych warstwach dużych ilości framoboidalnych pirytów i oksysiarzków Fe, które mogą stanowić nawet do 25% minerałów innych niż kwarc w danej próbce. Nie ma jednak innej możliwości wykazania jednoznacznie roli materii organicznej w powstawaniu tego minerału, jak tylko w warunkach laboratoryjnych. Dodatkowym efektem występowania dużej zawartości siarczanów w wodach strefy hyporeicznej jest obecność gipsu. Liczne jego kryształy wypełniają próżnie pomiędzy klastami mineralnymi. Na ich powstawanie *in situ* wskazuje euhedralny kształt, oraz krustyfikacje mikroeuhedrami pirytu i pirytem framoboidalnym.

Stały dopływ zanieczyszczonych wód Białej Przemszy, infiltrujących w osady łachy korytowej, warunkuje ciągłe dostawy siarczanów i innych składników, jak np. Ca, Fe, Zn, uczestniczących w tworzeniu się minerałów *in situ*. W minerałach obecnych w eksploatowanych rudach cynkowo-olowiowych rejestrowano bowiem domieszki wielu pierwiastków, jak na przykład talu, ołowiu, arsenu i miedzi (Kucha, Viaene, 1993). Przepływ wód w strefie hyporeicznej kontroluje również przebieg procesów diagenetycznych w osadach łachy korytowej. Ich widocznym efektem jest między innymi wzbogacenie w metale ciężkie (takie jak np. kadm, cynk i ołów) osadów akumulowanych w

połowie XX w., w okresie poprzedzającym uruchomienie intensywnej eksploatacji rud. Osady te znajdują się obecnie na głębokości 1–3 m i charakteryzują szybkim spadkiem koncentracji metali w kierunku spągu. Zmiany diagenetyczne, zachodzące w badanych osadach, spowodowały, że nie zaobserwowano istotnych różnic w częstości występowania pirytu i gipsu pomiędzy organicznymi warstwami osadów akumulowanych w czasie działalności górniczej i w okresie ją poprzedzającym.

Strefa hyporeiczna została do tej pory rozpoznana jako środowisko mające duże znaczenie głównie w przebiegu redukcji związków azotowych transportowanych rzeką. Badania tej strefy wskazują, że woda wpływając w łachy korytowe jest zazwyczaj dobrze natleniona. Jej zwolniony przepływ przez osady denne sprzyja intensywnym procesom nityfikacji, zachodzącym przy udziale bakterii. Wraz z dalszym przepływem wody w osadach zmniejsza się stopniowo zawartość tlenu, co powoduje wzrost znaczenia procesów denityfikacji, w wyniku których azotany ulegają degradacji, a powstający azot przechodzi do atmosfery (Jones, Holmes, 1996). Kluczowymi czynnikami oddziałującymi pośrednio na efektywność tych procesów jest uziarnienie osadów i morfologia dna (Hancock i in., 2005). W osadach piaszczystych prędkość przepływu wody może być 2–3 rzędy wielkości mniejsza niż w żwirowych, co ogranicza objętość płynącej przez nie wody, jednocześnie sprzyjając zachodzącym w jej osadach procesom biochemicznym. Wyniki badań wskazują, że oprócz wspomnianej transformacji siarczanów, w strefie hyporeicznej następuje także szybka denityfikacja związków azotu. Świadczy o tym brak związków azotu w badanych wodach gruntowych oraz ich jednoczesna obecność w wodzie rzecznej.

Przejawy transformacji zanieczyszczeń transportowanych rzeką wskazują na istotne znaczenie strefy hyporeicznej w procesach samooczyszczania wód rzecznych. Są one widoczne nie tylko w rzekach żwirowodnych, ale także w aluwiach piaszczystych. Warunkiem efektywności tych procesów jest zachowanie naturalnych koryt rzek, które w obszarach uprzemysłowionych i zurbanizowanych są niestety drastycznie zmieniane przez ich regulację. Zmniejszenie szerokości koryt rzecznych, unifikacja brzegów oraz den i ich stabilizacja zahamowały erozję i spowodowały redukcję dostawy do rzek osadów, które są odpowiedzialne za formowanie się łach korytowych i zróżnicowanie morfologii koryt (Ciszewski, Czajka, 2015). Także wywołane często wskutek regulacji wcięcie koryt w równinę zalewową ograniczyło infiltrację wód rzecznych w aluwia. Procesy te spowodowały ograniczenie zasięgu strefy hyporeicznej i możliwości jej wpływu na jakość wód rzecznych, które teraz w wielu rzekach próbuje się odtworzyć (Hester, Gooseff, 2010). Biała Przemsza pozostaje jedną z nielicznych rzek silnie zanieczyszczonych, które na długich odcinkach nie zostały przekształcone przez regulację. Wydaje się, że brak tej regulacji, sprzyja większemu przepływowi zanieczyszczonej wody przez strefę hyporeiczną i ma istotny wpływ na redukcję zanieczyszczeń płynących z kopalni, na co może wskazywać stosunkowo szybki spadek koncentracji wielu związków chemicznych w Białej Przemszy poniżej kopalni (Ciszewski, 1998; Nocoń i in., 2012; Jabłońska-Czapla i in., 2016).

WNIOSKI

Strefa hyporeiczna Białej Przemszy stanowi miejsce transformacji transportowanych przez nią zanieczyszczeń pochodzących z kopalni rud cynku i ołowiu. W jej aluwialnych, piaszczystych, wzbogaconych w materię organiczną, powstają warunki redukcyjne, sprzyjające tworzeniu się autogenicznego pirytu przy udziale bakterii redukujących siarkę (SRB). Dzięki dużej ilości siarczanów rozpuszczonych w wodach infiltrujących w strefę hyporeiczną zachodzi formowanie się mikrokryształów pirytu, które są bezładnie rozproszone na ziarnach kwarcu lub tworzą formy framboidalne, ich skupienia lub nieregularne naszkupienia. W badanych osadach powszechne są także kryształy gipsu, których wystąpieniem, oprócz dużych zawartości siarczanów w wodzie, sprzyja zapewne wieloletnia stabilność łachy. Występująca także w osadach wysoka zawartość metali ciężkich oraz ich obecność w strukturach niektórych minerałów autogenicznych, na przykład sfalerytów, wskazuje, że strefa ta stanowi istotne w skali odcinka rzeki miejsce retencjonowania metali i innych transportowanych rzeką zanieczyszczeń. Ich powszechna obecność w osadach piaszczystych strefy hyporeicznej Białej Przemszy w warunkach wieloletniej stabilności łachy korytovej, a także równie powszechne wystąpienia gipsu wskazują, że strefa ta stanowi istotne w skali odcinka rzeki miejsce retencjonowania metali i innych transportowanych rzeką zanieczyszczeń.

Autorzy dziękują dr. hab. Sławomirowi Oszczepalskiemu za cenne uwagi wykorzystane do korekty manuskryptu oraz redaktorowi naczelnemu dr. hab. Andrzejowi Gąsiewiczowi za uwagi krytyczne. Publikacja zrealizowana w ramach projektu badawczego NCN 2012/05/B/ST10/00235.

LITERATURA

- ALEKSANDER-KWATERCZAK U., CISZEWSKI D. 2016 – Pollutant dispersal in groundwater and sediments of gaining and losing river reaches affected by metal mining. *Env. Earth Sci.*, 75: 95.
- BENNER S.G., SMART E.W., MOORE J.N. 1995 – Metal behavior during surface groundwater interaction, Silver Bow Creek, Montana. *Env. Sc. Tech.*, 29: 1789–1795.
- CAVALAZZI B., AGANGI A., BARBIERI R., FRANCHI F., GASPAROTTO G. 2014 – The formation of low-temperature sedimentary pyrite and its relationship with biologically-induced processes. *Geol. Ore Deposits*, 56: 440–452.
- CISZEWSKI D. 1998 – Channel processes as a factor controlling accumulation of heavy metals in river bottom sediments: consequences for pollution monitoring (Upper Silesia, Poland). *Env. Geol.*, 36: 45–54.
- CISZEWSKI D., BIJATA P. 2015 – Hyporheic zone hydrochemistry of the mine-polluted river. *J. Geosc. Env. Protec.*, 3: 47–52.
- CISZEWSKI D., CZAJKA A. 2015 – Human-induced sedimentation patterns of a channelized lowland river. *Earth Surf. Proc. Landf.*, 40: 783–795.
- FULLER C.C., BARGAR J.C. 2014 – Processes of zinc attenuation by biogenic manganese oxides forming in hyporheic zone of Pinal Creek, Arizona. *Env. Sc. Tech.*, 48: 2165–2172.
- GANDY C.J., SMITH J.W.N., JARVIS A.P. 2007 – Attenuation of mining-derived pollutants in the hyporheic zone: a review. *Sc. Tot. Env.*, 373: 435–446.
- HANCOCK P.J. 2002 – Human impacts on the stream-groundwater exchange zone. *Env. Manag.*, 29: 763–781.
- HANCOCK P.J., BOULTON A.J., HUMPHREYS W.F. 2005 – Aquifers and hyporheic zones: towards an ecological understanding of groundwater. *Hydrogeol. J.*, 13: 98–111.
- HARVEY J.W., FULLER C.C. 1998 – Effect of enhanced manganese oxidation in the hyporheic zone on basin-scale geochemical mass balance. *Wat. Res. Research*, 34: 623–636.
- HESTER E.T., GOOSEFF M.N. 2010 – Moving beyond the banks: hyporheic restoration is fundamental to restoring ecological services and functions of streams. *Env. Sc. Tech.*, 44: 1521–1525.
- JABŁOŃSKA-CZAPLA M., NOCOŃ K., SZOPA S., ŁYKO A. 2016 – Impact of the Pb and Zn ore mining industry on the pollution of the Biała Przemsza River, Poland. *Env. Monit. Assess.*, 188: 262.
- JONES J.B., HOLMES R.M. 1996 – Surface-subsurface interactions in stream ecosystems. *Trends Ecol. Evol.*, 11: 239–242.
- KASPER T., FRENZEL P., HABERZETTL T., SCHWARZ A., DAYT G., MESCHNER S., WANG J., ZHU L., MAUSBACHER R. 2013 – Interplay between redox conditions and hydrological changes in sediments from Lake Nam Co (Tibetan Plateau) during the past 4000 cal BP inferred from geochemical and micropaleontological analyses. *Paleog. Paleoclim. Paleoc.*, 392: 261–271.
- KRAUSE S., HANNAH D.M., FLECKENSTEIN J.H., HEPPELL C.M., KAESER D., PICKUP R., PINAY G., ROBERTSON A.L., WOOD P.J. 2011 – Inter-disciplinary perspectives on processes in the hyporheic zone. *Ecohydr.*, 4: 481–499.
- KUCHA H., STUMPFL E.F. 1992 – Thiosulphates as precursors of banded sphalerite and pyrite at Bleiberg, Austria. *Miner. Mag.*, 56: 165–172.
- KUCHA H., VIAENE W. 1993 – Compounds with mixed and intermediate sulfur valences as precursors of banded sulfides in carbonate-hosted Zn-Pb deposits in Belgium and Poland. *Miner. Deposita*, 28: 13–21.
- KUCHA H., SCHROLL E., STUMPFL E.F. 2005 – Fossil sulphate-reducing bacteria in the Bleiberg lead-zinc deposit, Austria. *Miner. Deposita*, 40: 123–126.
- KUCHA H., SCHROLL E., RAITH J.G., HALAS S. 2010 – Microbial Sphalerite Formation in Carbonate-Hosted Zn-Pb Ores, Bleiberg, Austria: Micro- to Nanotextural and Sulfur Isotope Evidence. *Econ. Geol.*, 105: 1005–1023.
- LABRENZ M., DRUSCHEL G.K., THOMASEN-EBERT T., GILBERT B., WELCH S.A., KEMNER K.M., LOGAN G.A., SUMMONS R.E., DE STASIO G., BOND P.L., LAI B., KELLY S.D., BANFIELD J.F. 2000 – Formation of sphalerite (ZnS) deposits in natural biofilms of sulfate-reducing bacteria. *Science*, 290: 1744–1747.
- NOCOŃ W., NOCOŃ K., BARBUSIŃSKI K., KERNER J. 2012 – The influence of the zinc-lead ore industry on the level of the Biała Przemsza bottom sediments contamination. *Arch. Civ. Eng. Env.*, 1: 65–70.
- OTERO X.L., HUERTA-DIAZ M.A., DE LA PENA S. 2013 – Sand as a relevant fraction in geochemical studies in intertidal environments. *Env. Monit. Assess.*, 185: 7945–7959.
- RICKARD D. 2012 – Sulfidic sediments and sedimentary rocks. *Developments in Sedimentology* 65. Elsevier, Amsterdam.
- SAWŁOWICZ Z. 1993 – Pyrite framboids and their development: a new conceptual mechanism. *Geol. Rund.*, 82: 148–156.
- SCHOONEN M.A.A. 2004 – Mechanisms of sedimentary pyrite formation. *Geol. Soc. Amer. Spec. Pap.*, 379: 117–134.
- SHI C.D., ZHU R.X., SUCHY V., ZEMAN A., GUO B., PAN Y.X. 2001 – Identification and origins of iron sulfides in Czech loess. *Geophys. Res. Lett.*, 28: 3903–3906.
- SMIEJA-KRÓL B., JANECZEK J., BAUERER A., THORSETH I.H. 2015 – The role of autogenic sulfides in immobilization of potentially toxic metals in the Bagno Bory wetland, southern Poland. *Env. Sc. Pollut. Res.*, 22: 15495–15505.
- TRISKA F.J., KENNEDY V.C., AVANZINO R.J., ZELLWEGER G.W., BENCALA K.E. 1989 – Retention and transport of nutrients in 3rd-order stream in northwestern California – hyporheic processes. *Ecology*, 70: 1893–1905.
- WILKIN RT., BARNES HL., BRANTLEY SL. 1996 – The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: an indicator of redox conditions. *Geoch. Cosm. Acta*, 60: 3897–3912.
- WOESSNER W.W. 2000 – Streams and fluvial plain ground water interactions: rescaling hydrogeologic thought. *Ground Water*, 38: 423–429.
- XIE X., JOHNSON T.M., WANG Y., LUNDSTROM C.C., ELLIS A., WANG X., DUAN M., LI J. 2014 – Pathways of arsenic from sediments to groundwater in the hyporheic zone: evidence from an iron isotope study. *J. Hydrol.*, 511: 509–517.
- XU J., MURAYAMA M., ROCO CH.M., VEERAMANI H., MICHEL F.M., RIMSTIDT J.D., WINKLER D., HOCELLA M.F. JR. 2016 – Highly defective nanocrystals of ZnS formed via dissimilatory bacterial sulfate reduction: A comparative study with their abiogenic analogues. *Geoch. Cosm. Acta*, 180: 1–14.
- ZHANG M., KONISHI H., XU H., SUN X., LU H., WU D., WU N. 2014 – Morphology and formation mechanism of pyrite induced by the anaerobic oxidation of methane from the continental slope of the NE South China Sea. *J. Asian Earth Sc.*, 92: 293–301.

Praca wpłynęła do redakcji 29.09.2016 r.

Akceptowano do druku 29.08.2017 r.