

## Zmiany stężenia jonu chlorkowego w Wiśle w Krakowie

Jacek Motyka<sup>1</sup>, Kamil Juško<sup>1</sup>, Agata Kasprzak<sup>1</sup>

Changes of chloride concentration in the Vistula river in Kraków. *Prz. Geol.*, 62: 963–966.

*Abstract.* The paper presents the study of chloride concentrations in the Vistula river in Krakow, performed from 1990'. Growth of black coal mining in the Upper Silesia and the Dąbrowa Basin had significant impact for water quality in the Vistula river. After Second World War, year by year, the chloride concentration was being raised, in the end of 1970' reached 30g/l. Saline mine water discharge led to change hydrochemical water type from Ca-HCO<sub>3</sub> to Na-Cl. Due to Polish Environment Law, concentrations of that ion was reduced, mostly to value below 1g/dm<sup>3</sup>. The water of the Vistula river has been sampled almost every week. The studies showed variability of chloride concentrations. Rate of water salinity depend on amount of the mine water discharge and water flow in the Vistula river. No cooperation between particular mines contributed to stochastic, variable salinity level.

**Keywords:** chloride concentration, Vistula river, saline mine water discharge

Woda Wisły od wielu dziesiątków lat podlega wieloletniej antropopresji. Pierwsze znane analizy wody wiślanej w Krakowie przed ujściem Rudawy zostały wykonane w drugiej połowie XIX w. przez wybitnego uczonego Karola Olszewskiego (1871). Pisał on wtedy, że woda wiślana jest bardzo czysta ze względu na niewielką ilość rozpuszczonych substancji oraz niewielką ilość azotanów i z powodzeniem może być stosowana do gotowania, prania itp. Mając to na uwadze, Kułakowski (1994) uznał, że w 1871 r. wpływ antropopresji na skład chemiczny wody w Wiśle był do pominięcia. Według cytowanego autora już w latach 30. XX w. stężenie chlorków w wodzie wiślanej w blisko 90% było spowodowane antropopresją, a stężenie siarczanów i sodu w około 80%.

Szybki rozwój górnictwa węgla kamiennego na Górnym Śląsku i w Zagłębiu Dąbrowskim, szczególnie po II wojnie światowej, walnie przyczynił się do zmiany jakości wody w górnym biegu Wisły. Powodem tego jest zrzut do Wisły wód dołowych, pochodzących z odwadniania kopalń węgla kamiennego. W miarę sięgania po coraz to głębiej zalegające pokłady węgla rosła mineralizacja wód kopalnianych. Ogólna mineralizacja wód zbiorczych, wypompowywanych z kopalń i zrzucanych do Wisły, mieści się w przedziale od kilku do około 100 g/dm<sup>3</sup> (Rózkowski & Rózkowski, 1994). Stężenia chlorków w ciekach dopływających do Wisły, w których przeważający udział mają słone wody kopalniane, sięgały pod koniec lat 70. zeszłego stulecia 30 g/dm<sup>3</sup> (Gajowiec & Rózkowski, 1988). Potwierdziły to także ostatnio wykonane badania (Gruszczyński i in., 2014). Wpływ zrzutu słonych wód kopalnianych już od połowy lat 80. ubiegłego wieku w ponad 99% wpływa na jakość wody w Wiśle w Krakowie (Kułakowski, 1994). Zmienił się też typ hydrochemiczny wody wiślanej, z pierwotnego Ca-HCO<sub>3</sub> na Na-Cl.

Od 1990 r. w dawnym Instytucie Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej (obecnie Katedra Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej) AGH w Krakowie rozpoczęto systematyczne badania stężenia jonu chlorkowego w wodzie wiślanej w Krakowie jako miary zasolenia Wisły wodami dołowymi z górnośląskich kopalń węgla kamiennego. W pracy przedstawiono wyniki tych badań.

### METODYKA BADAŃ

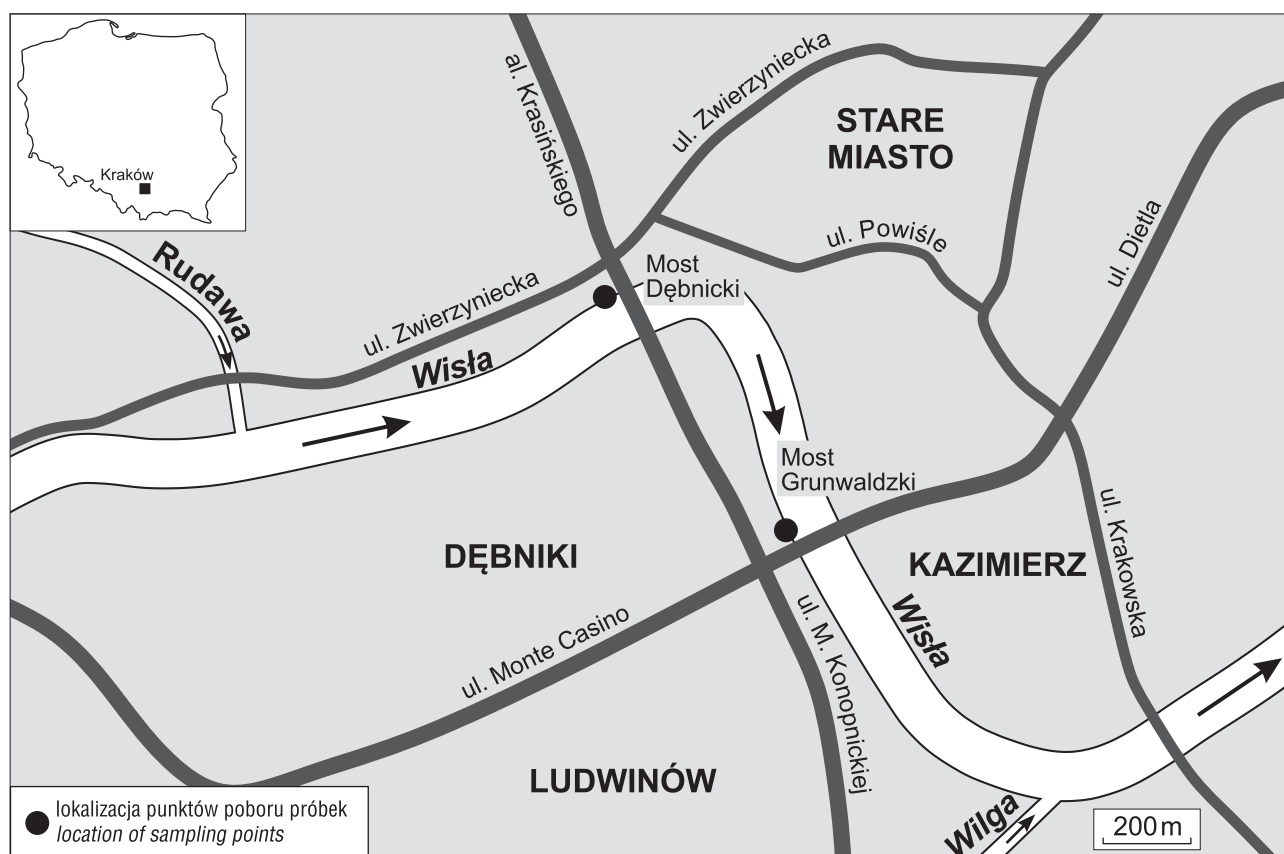
Próbki wody z Wisły do 2003 r. pobierano na lewym brzegu przy Moście Dębnickim, a następnie kontynuowano ten proces na prawym brzegu przy Moście Grunwaldzkim (ryc. 1). Zbierano je z różną częstotliwością, od kilku sztuk w ciągu doby do jednej w odstępie dwóch tygodni; najczęściej raz w tygodniu. Od sierpnia 2013 r. w czasie poboru próbki wody odczytywano natężenie przepływu w Wiśle w przekroju Kraków-Bielany z portalu IMGW [www.pogodynka.pl](http://www.pogodynka.pl), w celu zbadania zależności stężenia jonu chlorkowego od wielkości przepływu. Stężenie Cl oznaczano metodą wolumentryczną, argentometryczną.

### WYNIKI BADAŃ

Stężenia jonu chlorkowego w wodzie Wisły w Krakowie od 1990 do końca 2014 r. charakteryzowały się dużą zmiennością. Najniższe wartości zaobserwowano we wrześniu 2010 r. – 16,65 mg/dm<sup>3</sup>, a najwyższe we wrześniu 1992 r. – 2072 mg/dm<sup>3</sup>. Tak duże różnice spowodowane były tym, że wielkość ładunku jonu Cl<sup>-</sup> zależy od ilości słonych wód kopalnianych zrzucanych do Wisły oraz od natężenia jej przepływu. Wynikają stąd dwa podstawowe typy zmienności stężenia jonu Cl<sup>-</sup> w Wiśle: długookresowy, którego obrazem są trendy zmian w okresie wieloletnim oraz krótkookresowy, dający zmiany stężenia omawianego jonu w okresie od kilku godzin do kilku dni (najczęściej jednego tygodnia).

W ciągu ostatnich 60 lat widoczne są różne tendencje zmian stężenia chlorków w Wiśle w Krakowie. Przedstawiono je na wykresie (ryc. 2), który został sporządzony na podstawie rysunku udostępnionego przez Profesora Andrzeja Zuberę na początku lat 90. zeszłego wieku (do 1989 r.) oraz na podstawie własnych badań stężeń chlorków w Wiśle, wykonywanych od 1990 r., częściowo zaprezentowanych w pracy Motyki i Czopa (2005). W latach 1955–1970 stężenie chlorków rosło wolno, średnio od około 60 do nieco ponad 200 mg/dm<sup>3</sup>. Od 1970 r. koncentracja jonu Cl<sup>-</sup> szybko wzrastała i w 1992 r. osiągnęła średnią roczną wartość mniej więcej 1300 mg/dm<sup>3</sup>, a ma-

<sup>1</sup> AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; motyka@agh.edu.pl, jusko@agh.edu.pl; kasprzak@agh.edu.pl.



**Ryc. 1.** Lokalizacja punktów poboru próbek wody z Wisły  
**Fig. 1.** Location of sampling points of Vistula river

ksymalna wartość wyniosła  $2072 \text{ mg/dm}^3$ . Następnie stężenie chlorków zaczęło szybko maleć i w 2001 r. maksymalna jego wartość sięgnęła prawie  $1000 \text{ mg/dm}^3$ , a średnia blisko  $500 \text{ mg/dm}^3$  (ryc. 2). Następny okres, do końca 2014 r., cechuje brak widocznej tendencji zmian wartości tego stężenia przy dużych jego wahaniami. Maksymalne liczby mieściły się w przedziale  $800\text{--}1500 \text{ mg/dm}^3$ , a średnie od  $400$  do  $800 \text{ mg/dm}^3$  (ryc. 2).

Różnice stężeń chlorków w próbkach wody pobranych z Wisły w odstępach kilku do kilkunastu dni mogą sięgać kilkuset  $\text{mg/dm}^3$  (Krokowski i in., 1994; Motyka i in., 1994; Motyka & Postawa, 2004; ryc. 3). W okresie kilku miesięcy różnice między minimalnymi a maksymalnymi wartościami tych stężeń mogą być znacznie większe i np. w połowie 1992 r. sięgały nawet  $1500\text{--}1800 \text{ mg/dm}^3$  (ryc. 3). Stężenia chlorków w próbkach wody pobieranych w odstępach od paru godzin do kilku dni wykazują znacznie mniejsze amplitudy wahań, tj. rzędu  $100\text{--}150 \text{ mg/dm}^3$  (ryc. 4).

## DISKUSJA WYNIKÓW

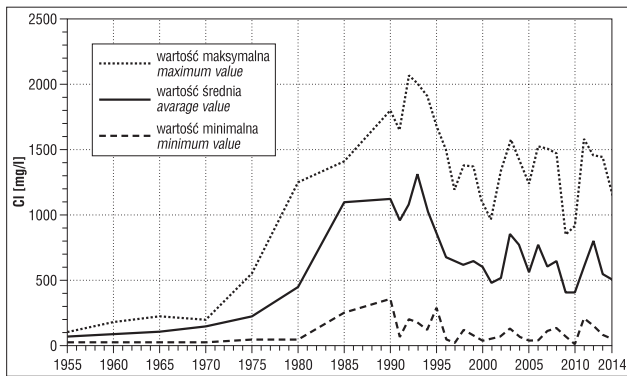
Stężenie jonu chlorkowego w Wiśle w Krakowie zależy przede wszystkim od dwóch czynników: wielkości zrztu słonych wód kopalnianych oraz wielkości przepływu uzależnionego od wysokości opadów atmosferycznych i zasilania wodami topniejącej pokrywy śniegowej w górnej części zlewni tej rzeki.

W długookresowych, prawie sześćdziesięcioletnich zmianach stężenia jonu chlorkowego w wodach wiślanych w Krakowie jest także zapisana historia górnictwa węgla

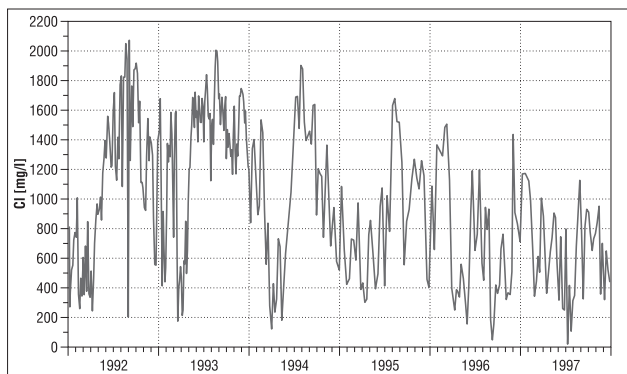
kamiennego na Górnym Śląsku i w Zagłębiu Dąbrowskim. Sięganie po coraz to głębiej zalegające pokłady węgla kamiennego implikuje pompowanie bardziej zasolonych wód podziemnych, dopływających do wyrobisk górniczych. Zwracali na to uwagę Krajewski i Witczak (1968), przewidując już z końcem lat 60. zeszłego stulecia, że rozwój górnictwa węgla kamiennego w Górnośląskim Zagłębiu Węglowym spowoduje wzrost zasolenia Wisły w Krakowie. W cytowanej pracy znajdujemy informację, że przy średnim przepływie wody w Wiśle w przekroju Kraków–Bielany, równym  $45 \text{ m}^3/\text{s}$ , stężenie chlorków było równe  $132 \text{ mg/dm}^3$ .

Do 1970 r. były eksploatowane pokłady węgla kamiennego, zalegające do głębokości kilkuset metrów pod powierzchnią terenu. Wody kopalniane na tych głębokościach były najczęściej słonawe ( $1\text{--}5 \text{ g/dm}^3$  – wg Krajewskiego & Witczaka, 1968), stąd też zaznaczała się słaba tendencja wzrostu stężenia jonu  $\text{Cl}^-$  w wodzie wiślanej. W związku ze stopniowym wyczerpywaniem się zasobów węgla w pokładach płytko zalegających zaczęto sięgać po głębsze, w których otoczeniu wody podziemne wraz z głębokością były bardziej zmineralizowane, od wód słonych ( $5\text{--}35 \text{ g/dm}^3$ ) do solanek (pow.  $35 \text{ g/dm}^3$ ). Zrzucanie tych wód do zlewni Wisły spowodowało szybki wzrost stężenia chlorków w jej wodzie (ryc. 2).

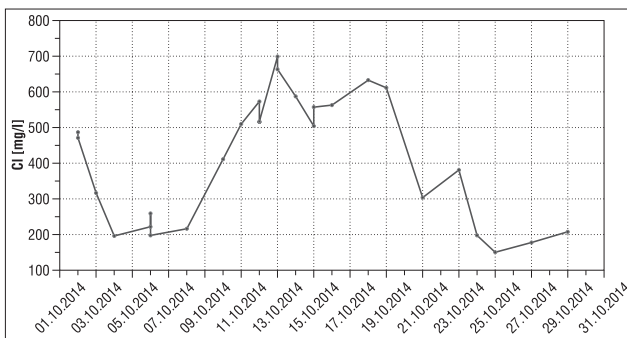
Maksymalne stężenia jonu  $\text{Cl}^-$  w Wiśle w Krakowie stwierdzono w 1992 r., kiedy największe ich wartości przekroczyły  $2000 \text{ mg/dm}^3$ , a średnie z tego roku sięgnęły około  $1300 \text{ mg/dm}^3$  (ryc.2). Powodem tego była przede wszystkim susza hydrologiczna, która nawiedziła Polskę w latach 1984–1996, i związany z nią niski poziom wód w rze-



Ryc. 2. Stężenia jonu chlorkowego w Wiśle w latach 1955–2014  
Fig. 2. Chloride concentration in Vistula river 1955–2014



Ryc. 3. Stężenia jonu chlorkowego w Wiśle w latach 1992–1997  
Fig. 3. Chloride concentration in Vistula river in 1992–1997



Ryc. 4. Stężenia jonu chlorkowego w Wiśle w październiku 2014 r.  
Fig. 4. Chloride concentration in Vistula river in October 2014

kach, a co za tym idzie także i przepływ. Przy mniej więcej stałej wielkości zrzutu słonych wód z kopalń węgla kamiennego stężenie chlorków musiało znacznie wzrosnąć.

Po transformacji ustrojowej w Polsce na przełomie lat 90. zeszłego wieku zaczęto wprowadzać bardziej restrykcyjne regulacje prawne w zakresie ochrony środowiska, co wymusiło na górnictwie węgla kamiennego opracowanie metod ograniczenia zrzutu słonych wód do cieków powierzchniowych. Równocześnie rozpoczął się proces stopniowej likwidacji kopalń węgla kamiennego w Polsce. Te dwa działające w tym samym kierunku czynniki sprawiły, że pomimo trwającej suszy hydrologicznej stężenie chlorków w Wiśle bardzo szybko się zmniejszało (ryc. 2). Od 2000 r. ilość wód kopalnianych zrzucanych do Wisły

utrzymuje się mniej więcej na tym samym poziomie. O średnim stężeniu chlorków w danym roku decyduje wielkość przepływu wody, zależna od rocznej sumy opadów atmosferycznych. Przykładem mogą być lata 2009 i 2010, w których sumaryczne wysokości opadów w Krakowie (stacja Kraków-Balice) wynosiły odpowiednio 736,2 oraz 1000,8 mm, tj. znacznie powyżej średniej z wielolecia, która dla Krakowa jest równa około 660 mm (Lorenc, 2005, str. 72).

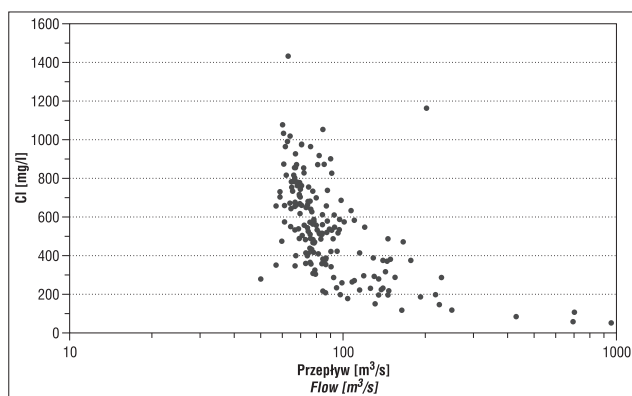
Głównym sposobem ograniczania zrzutu słonych wód kopalnianych do cieków powierzchniowych jest stosowanie metody hydrotechnicznej. Polega ona na gromadzeniu słonych wód kopalnianych w tzw. zbiornikach retencyjno-dozujących. Istotą tego sposobu jest zrzucanie wód do cieków powierzchniowych w zależności od wielkości przepływu w głównym odbiorniku, jakim jest Wisła, w takiej ilości, aby w konkretnym miejscu monitorowania jakości nie zostało przekroczone stężenie jonu chlorkowego lub sumy jonów chlorkowych i siarczanowych, dopuszczone odpowiednim pozwoleniem wodno-prawnym. Skuteczność tej metody jest ograniczona przez trzy główne czynniki: losowość wielkości przepływu wody w Wiśle w danym punkcie monitoringowym, ograniczoną pojemność zbiorników retencyjno-dozujących oraz brak systemu, który by pozwolił koordynować wielkości zrzutu wód dołowych z poszczególnych kopalń tak, żeby dotrzymać warunków pozwolenia wodno-prawnego w danym punkcie monitoringowym.

Losowa wielkość przepływu wody w Wiśle jest czynnikiem współgrającym z ograniczoną pojemnością zbiorników retencyjno-dozujących. W przypadku długotrwałych niżówek zbiorniki te muszą zostać w jakiejś części opróżnione, niezależnie od dozwolonego stężenia chlorków w danym punkcie monitoringowym. Jest to jednak zazwyczaj jednorazowy upust słonych wód zgromadzonych w zbiorniku, co skutkuje krótkotrwałym wzrostem stężenia jonu  $\text{Cl}^-$  w Wiśle, widocznym także w Krakowie, jako piki na krzywej zmiany stężenia chlorków w czasie (ryc. 3, 5). Innym przypadkiem jest nadejście fali wezbraniowej po dłuższym okresie niższych stanów w Wiśle. Wówczas, wykorzystując taką okazję, opróżniane są zbiorniki retencyjno-dozujące i mimo wysokiego przepływu stężenie chlorków może być dosyć duże (ryc. 5).

Zrzuty słonych wód do Wisły z poszczególnych kopalń węgla kamiennego nie są ze sobą skoordynowane. Zmniejszanie ilości wody w zbiornikach retencyjno-dozujących odbywa się indywidualnie z pojedynczej kopalni, niezależnie od innej, nawet sąsiedniej. W efekcie takiego gospodarowania słonymi wodami kopalnianymi obserwowana zmienność jonu chlorkowego w Wiśle w Krakowie jest bardzo duża, niezależnie od wielkości przepływu. W sytuacji wysokich stanów wody w Wiśle wszystkie kopalnie zwiększają pojemność zbiorników retencyjno-dozujących poprzez zrzucanie słonych wód do dopływów Wisły. W Krakowie niekiedy notuje się podwyższone stężenia jonu  $\text{Cl}^-$ , mimo wysokich przepływów wody (ryc. 5). Wdrożenie zintegrowanego systemu pozwoliłoby na wyrównania stężeń chlorków w Wiśle (Gruszczyński i in., 2014).

## PODSUMOWANIE

Wysokość stężenia jonu chlorkowego w Wiśle w Krakowie jest wynikiem nakładania się na siebie wielkości



**Ryc. 5.** Stężenie jonu chlorkowego w zależności od wielkości przepływu w Wiśle (08.2013–01.2015)

**Fig. 5.** Correlation between concentration of chloride and river flow (08.2013–01.2015)

przepływów w rzece i ładunku chlorku sodu wprowadzanego do niej wraz ze słonymi wodami, pochodzącymi z odwadniania górnośląskich kopalń węgla kamiennego.

W okresie ostatnich prawie 60 lat trend wzrostu stężenia jonu  $\text{Cl}^-$  w Wiśle w latach 1955–1970 był powolny, średnio od około 80 do 120  $\text{mg}/\text{dm}^3$  (ryc. 2). W latach 1970–1992 stężenie chlorków szybko wzrastało, średnio od około 120  $\text{mg}/\text{dm}^3$  w 1970 r. do prawie 1300  $\text{mg}/\text{dm}^3$  w 1992 r. Do 2001 r. widoczny jest szybki trend malejący stężenia chlorków, od około 1300 do mniej więcej 500  $\text{mg}/\text{dm}^3$  (ryc. 2). Od 2001 r. są obserwowane fluktuacje średniego stężenia jonu  $\text{Cl}^-$  w Wiśle w granicach kilkuset  $\text{mg}/\text{dm}^3$ , jednakże bez wyraźnego trendu zmian.

Obraz zmian długoterminowych jest efektem rozwoju górnictwa węgla kamiennego na Górnym Śląsku, a co za tym idzie sięgania po głębsze pokłady węgla kamiennego, w otoczeniu których występowały coraz to bardziej zmineralizowane wody podziemne. Likwidacja wielu górnośląskich kopalń węgla kamiennego doprowadziła do zmniejszenia ładunku chlorku sodu zrzucanego do Wisły wraz z wodami kopalnianymi. Od tego czasu główny wpływ na stężenie jonu  $\text{Cl}^-$  w Wiśle w Krakowie ma wielkość zrzutu słonych wód kopalnianych do Wisły.

W związku z zaostrzeniem przepisów dotyczących ochrony środowiska rozpoczęto racjonalną gospodarkę

wodami kopalnianymi. Zastosowanie metody hydrotechnicznej miało obniżyć sumę stężenia chlorków i siarczanów w wodach Wisły, co poniekąd zostało zrealizowane. Jednak ze względu na zróżnicowany przepływ w rzece oraz przede wszystkim brak współdziałania między poszczególnymi kopalniami, obserwuje się znaczące wahania w stężeniach tych jonów w skali roku, miesiąca, a nawet tygodnia. Jedynym optymalnym rozwiązaniem jest wdrożenie zintegrowanego systemu monitorowania i dozowania wód kopalnianych do Wisły.

Praca powstała ze środków na działalność statutową AGH w Krakowie (WGGiOŚ, 11.11.140.026).

## LITERATURA

- GAJOWIEC B. & RÓŹKOWSKI J. 1988 – Charakterystyka stopnia zasolenia wód zlewni górnej Wisły. *Kwart. Geol.*, 32: 715–728.
- GRUSZCZYŃSKI S., MOTYKA J., MIKOŁAJCZAK J. & KASPRZAK A. 2014 – Potrzeba wdrożenia zintegrowanego systemu monitorowania i dozowania wód kopalnianych do rzeki Wisły. *Prz. Gór.*, 8: 142–149.
- KRAJEWSKI R. & WITCZAK S. 1968 – Zagrożenie Wisły w rejonie Krakowa zasolonymi wodami kopalnianymi. *Zesz. Nauk. AGH*, 219, z. spec. 15: 157–160.
- KROKOWSKI J., KARNAS M., OPIAL-GAŁUSZKA U. & ZIENTARSKA B. 1994 – Pomiar zasolenia wody w rzece Wiśle w przekroju powyżej Krakowa. *Zasolenie rzeki Wisły – Mat. Symp.*, Kraków: 90–106.
- KUŁAKOWSKI P. 1994 – Skład jonowy Wisły w Krakowie w ciągu ostatnich 120 lat. *Zasolenie rzeki Wisły – Mat. Symp.*, Kraków: 84–87.
- LORENC H. (red.) 2005 – Atlas klimatu Polski, IMGW Warszawa, s. 116.
- MOTYKA J. & CZOP M. 2005 – Wyniki wieloletnich badań monitoringowych stężenia jonu chlorkowego w wodach rzeki Wisły w Krakowie. *AGH Kraków*, 20–22.10.2005, II Konf. z cyklu Instrum. Zarz. Ochr. Środ. pt. „Oceny oddziaływania na środowisko na szczeblu krajowym i regionalnym”: 321–326.
- MOTYKA J. & POSTAWA A. 2004 – Wody podziemne zrębu Zakrzówka (Wyżyna Krakowsko-Częstochowska). *Biul. PIG*, 412 (5): 71–130.
- MOTYKA J., POSTAWA A. & WITCZAK S. 1994 – Wtórne zanieczyszczenie wód podziemnych przez zasolone wody Wisły na przykładzie kamieniołomu „Zakrzówek” w Krakowie. *Zasolenie rzeki Wisły – Mat. Symp.*, Kraków: 114–120.
- OLSZEWSKI K. 1871 – Rozbiór chemiczny wód studziennych i rzecznych krakowskich. *Wyd. UJ*, s. 36.
- RÓŹKOWSKI A. & RÓŹKOWSKI J. 1994 – Pochodzenie zasolenia wód górnej Wisły. *Zasolenie rzeki Wisły – Mat. Symp.*, Kraków: 33–37.