

Rudolf CZAPLIŃSKI

Chemizm odplywowych wód górnośląskich

WSTĘP

Z inicjatywy Profesora dr inż. Romana Krajewskiego podjęto prace nad wodami odplywowymi górnośląskich kopalń węglowych w Katedrze Geologii Kopalnianej Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Autor składa serdeczne podziękowanie Profesorowi dr inż. Romanowi Krajewskiemu za wiele cennych uwag i wskazówek w czasie pracy, jak również dziękuje wszystkim Instytucjom, które umożliwiły korzystanie z odpowiednich materiałów analitycznych.

WYJŚCIOWY MATERIAŁ ANALITYCZNY

Materiałem wyjściowym do opracowania mapy hydrochemicznej są analizy wód kopalnianych, zebrane w latach 1956—1960 włącznie, które wykonały laboratoria przykopalniane, stacje sanitarne, Biuro Dokumentacji Geologicznej w Wełnowcu, Instytut Gospodarki Komunalnej w Katowicach i Krakowie oraz Katedra Geologii Kopalnianej A.G.-H. w Krakowie.

Materiał analityczny obejmował przeszło 1400 analiz, przeważnie próbek wód karbońskich oraz niewielką ilość analiz wód innych formacji geologicznych. Dla scharakteryzowania wód odplywowych przyjęto tylko te analizy próbek wody, które pochodziły ze starych zrobów, z zapi, z wód płynących chodnikami wodnymi i odprowadzanych na powierzchnię.

260 analiz reprezentowało analizy charakteryzujące odplywowe wody kopalń, z czego po szczegółowej kontroli i uzgodnieniu wzajemnych stosunków jonowych pozostało tylko 128 analiz próbek wód, będących podstawą do opracowania mapy hydrochemicznej. Większość analiz pochodzi z lat 1956—1960; jedynie w nielicznych przypadkach posłużono się materiałem starszym.

KONTROLA MATERIAŁU ANALITYCZNEGO

Kontrola analiz próbek wód miała na celu wyeliminowanie zasadniczych błędów w oznaczeniach poszczególnych składników chemicznych wody. Przy tej kontroli sprawdzono:

- 1) czy twardość ogólna i zawartość jonów Mg^{2+} i Ca^{2+} wyrażona w miligramorównoważnikach daje te same wartości;
- 2) czy twardość węglanowa, zasadowość „m” i zawartość jonów HCO_3^- wyrażone w miligramorównoważnikach równe są sobie w przypadku, gdy brak jest zasadowości „p”;
- 3) czy przeliczenie zasadowości „p” i „m” na zawartość jonów CO_3^{2-} i HCO_3^- jest prawidłowe.

Dla składu chemicznego wody podanego w analizie rozpatrzono ponadto:

- a) możliwość istnienia jonów żelaza dwu- i trójwartościowego, biorąc pod uwagę oznaczenie rozpuszczonego tlenu, utlenialności i pH wody;
- b) możliwość występowania jonów SiO_3^{2-} i $HSiO_3^-$, biorąc pod uwagę pH wody i alkaliczność.

Równocześnie obliczono wartość sumy miligramorównoważników jonów K^+ i Na^+ z różnicy sum anionów i kationów. Wartość ta daje tylko przybliżoną wielkość. Jony NO_3^- , Cl^- i SO_4^{2-} , jako najbardziej stabilne w roztworach wód naturalnych, pozostawiono bez zmian (W. A. Priklowski, F. F. Łaptiew, 1955; W. S. Samarina, 1958).

Po dokonaniu tych przeliczeń ustalono następnie przypuszczalną zawartość w miligramorównoważnikach wszystkich jonów podanych w analizie. Na tej podstawie obliczono możliwość współistnienia rozpuszczonych soli w wodzie. Na podstawie prawa działania mas i iloczynu rozpuszczalności ustalono faktyczne stężenia tych soli w roztworze wodnym, a w szczególności soli trudno rozpuszczalnych, które mają niską wartość iloczynu rozpuszczalności. Ich możliwe stężenia obliczono za pomocą wzoru:

$$S = f \cdot [M'] \cdot f \cdot [R'_a]$$

gdzie S jest iloczynem rozpuszczalności, f — współczynnikiem aktywności, $[M']$ — ustalonym przypuszczalnym stężeniem kationu, a $[R'_a]$ — ustalonym przypuszczalnym stężeniem anionu (O. A. Alekin, 1953; A. A. Brodski, 1952).

Wartość współczynnika aktywności f dla poszczególnych jonów obliczono na podstawie wzoru:

$$\log f = -0,5 \cdot Z^2 \cdot \frac{\sqrt{\frac{G}{2}}}{1 + \sqrt{\frac{G}{2}}}$$

gdzie Z jest wartościowością jonu, dla którego oblicza się współczynnik aktywności f, a G jest siłą jonową, obliczoną dla wszystkich jonów wchodzących w skład chemiczny wody (O. A. Alekin, 1954).

Siłę jonową G obliczono ze wzoru:

$$G = k_1 \cdot c_1 + k_2 \cdot c_2 + \dots + k_n \cdot c_n$$

gdzie c_1, c_2, c_n są stężeniami poszczególnych jonów, a k_1, k_2, k_n są współczynnikami przeliczeniowymi (O. A. Alekin, 1954; A. A. Brodski, 1952; S. Tołoczko, W. Kemula, 1956; I. Aleksiejewski, R. Golc, A. Musakin, 1954).

Potwierdzenie zgodności tych obliczeń z wartościami podanymi w analizie dało gwarancję dobrze wykonanych oznaczeń, względnie możliwość bezspornego usunięcia błędów analizy. W ten sposób skontrolowane wyniki analizy odpowiadają takiemu składowi jonowemu wody, jaki był w chwili analizowania próbki wody.

Po wprowadzeniu poprawek, wynikających z przeliczeń i odrzuceniu niezgodnych analiz, obliczono sumy anionów i kationów oraz ustalono procentowy błąd składu chemicznego ze wzoru:

$$x \% = \frac{\Sigma_a - \Sigma_k}{\Sigma_a + \Sigma_k} \cdot 100$$

gdzie Σ_a jest sumą miligramorównoważników anionów, a Σ_k sumą miligramorównoważników kationów (W. A. Prikoński, F. F. Łaptiew, 1955; W. S. Samarina, 1958). Według W. S. Samariny przyjęto, że wartość błędu nie powinna przekraczać 3%, a przy mineralizacjach powyżej 100 miligramorównoważników — 1%. Analizy obciążone większym błędem procentowym odrzucono. Mogły one jedynie służyć jako materiał wskaźnikowy na jony NO_3^- , Cl^- oraz SO_4^{2-} .

Procent miligramorównoważników jonów, wchodzących w skład chemiczny wody obliczono na podstawie wzoru:

$$a \% = \frac{A \cdot 100}{\Sigma_a} \quad \text{dla anionów}$$

$$b \% = \frac{A \cdot 100}{\Sigma_k} \quad \text{dla kationów}$$

przy czym A jest stężeniem miligramorównoważnikowym poszczególnego jonu, Σ_a sumą miligramorównoważników anionów, a Σ_k sumą miligramorównoważników kationów. Na podstawie tego łatwo daje się obliczyć procent solności i alkaliczności (W. A. Prikoński, F. F. Łaptiew, 1955; W. S. Samarina, 1958).

Mineralizację wód sprawdzono przez zsumowanie zawartości wszystkich jonów w mg/l, uwzględniając w tej sumie tylko połowę zawartości jonu wodorowęglanowego i porównano z suchą pozostałością podaną w analizie. Różnica między sumą jonów w mg/l i suchą pozostałością pozwalała obliczyć procent błędu analizy, który według A. A. Rieznikowa (W. S. Samarina, 1958) dla różnych wartości suchej pozostałości nie powinien przekraczać następujących wartości:

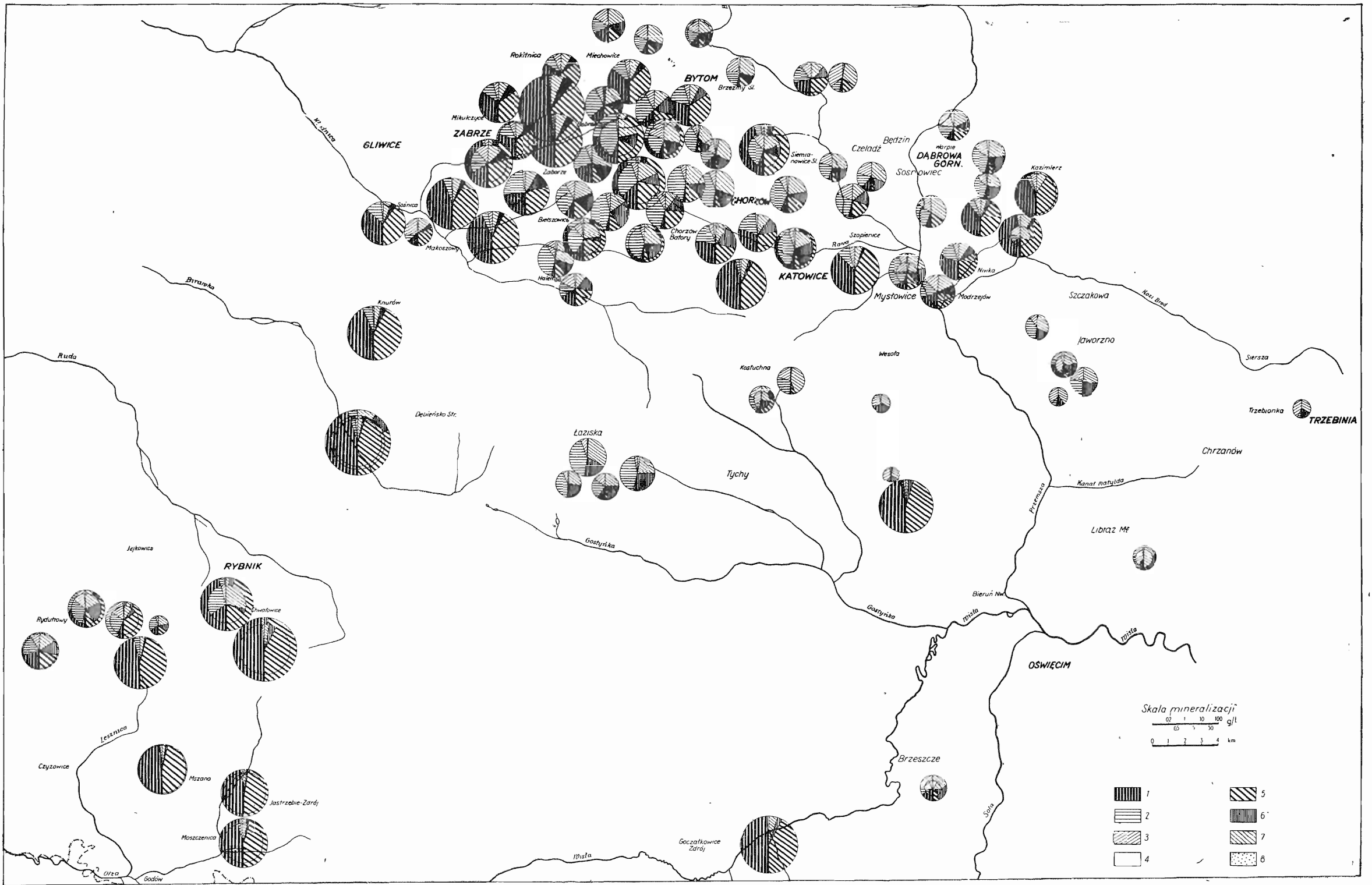


Fig. 1. Mineralizacja i skład chemiczny odpływowych wód kopalń węglowych

Mineralization and chemical composition of effluent waters from coal-mines

Aniony: 1 - Cl^- ; 2 - SO_4^{2-} ; 3 - HCO_3^- ; 4 - inne; kationy: 5 - Na^+ ; 6 - Mg^{2+} ; 7 - Ca^{2+} ; 8 - inne

Anions: 1 - Cl^- ; 2 - SO_4^{2-} ; 3 - HCO_3^- ; 4 - others; Cations: 5 - Na^+ ; 6 - Mg^{2+} ; 7 - Ca^{2+} ; 8 - others

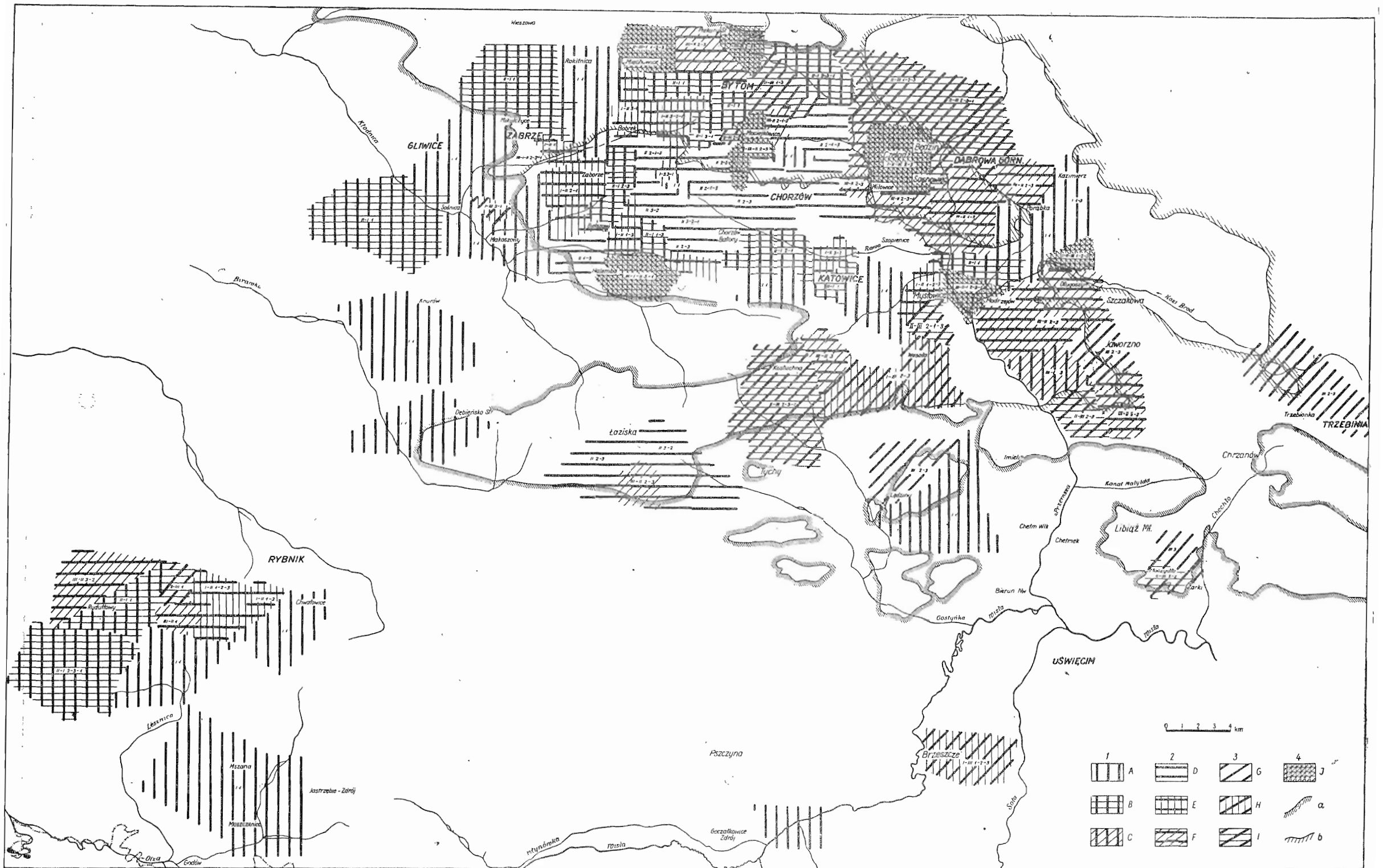


Fig. 2. Charakter chemiczny odpływowych wód kopalń węglowych

Chemical character of effluent waters from coal-mines

Grupy wód: 1 - chlorkowe; 2 - siarczanowe; 3 - dwuwęglanowe; 4 - mieszane; nazwy wód: A - chlorkowe; B - siarczanowo-chlorkowe; C - dwuwęglanowo-chlorkowe; D - siarczanowe; E - chlorkowo-siarczanowe; F - dwuwęglanowo-siarczanowe; G - dwuwęglanowe; H - chlorkowo-dwuwęglanowe; I - siarczanowo-dwuwęglanowe; J - mieszane; symbole wód: II-I-III - 1-3; II - 2-3; a - zasięg miocenu; b - zasięg triasu

Groups of waters: 1 - chloride; 2 - sulphate; 3 - bicarbonate; 4 - mixed; terms of waters: A - chloride; B - sulphate-chloride; C - bicarbonate-chloride; D - sulphate; E - chloride-sulphate; F - bicarbonate-sulphate; G - bicarbonate; H - chloride-bicarbonate; I - sulphate-bicarbonate; J - mixed; symbols of waters: II-I-III - 1-3; II - 2-3; a - extent of the Miocene; b - extent of the Triassic

Sucha pozostałość w g/l	Procent błędu analizy
do 0,1	10
0,1—0,5	5
0,5—1,0	3
1,0—10,0	2
ponad 10,0	1

DOBÓR ANALIZ DLA POSZCZEGÓLNYCH KOPALŃ

Do opracowania map hydrochemicznych przyjęto 128 poprawionych i uzgodnionych analiz próbek wód, stanowiących wody odpływowe kopalń. W wielu przypadkach dla scharakteryzowania pod względem chemicznym wód jednej i tej samej kopalni przyjęto dwie różne analizy, bowiem często kopalnie wyprowadzają wody z różnych poziomów oddzielnymi kolektorami, prowadzącymi różne ilości wody. W ten sposób starano się zachować stan rzeczywisty charakteru chemicznego wody odprowadzanej przez kopalnie. Wody o większej mineralizacji, z niewielkimi wyjątkami, należą do głębszych poziomów danej kopalni. Takie podwójne analizy dotyczyły 26 kopalń, a mianowicie: 5 kopalń w Bytomskim, 2 kopalnie w Dąbrowskim, 9 kopalń w Rybnickim, 4 kopalnie w Jaworzniacko-Mikołowskim, 4 kopalnie w Katowickim i 2 kopalnie w Zabrzeńskich Zjednoczeniach Przemysłu Węglowego. Podobnie za pomocą trzech analiz scharakteryzowano wody kopalni R-3. Dla kopalń J-2, J-5, J-8 i J-9 dysponowano jedynie analizami z r. 1947 i 1948. Były to analizy skrócone, lecz pozwalające na wyliczenie mineralizacji i sześciu głównych jonów koniecznych do określenia charakteru chemicznego.

OBJAŚNIENIA DANYCH NARZUCONYCH NA MAPY HYDROCHEMICZNE

Dla jaśniejszego przedstawienia chemizmu wód odpływowych sporządzono dwa rodzaje map hydrochemicznych. Na fig. 1 przedstawiono mapę składu chemicznego i stopnia mineralizacji, które przedstawiono graficznie w postaci kółek. Średnica koła odpowiada wartości obliczonej mineralizacji w skali umieszczonej na fig. 1. W prawej połowie koła zaznaczono kationy, a w lewej aniony. Poszczególne składniki chemiczne w procentach miligramorównoważników ułożono w kolejności malejącej mocy jonów kwasowych i zasadowych, umieszczając najsilniejsze jony w dolnej części koła, a najslabsze u góry. Połowę koła przyjęto za 100% miligramorównoważników, a zatem 1% odpowiada 1,8°. W rezultacie każde półkoło lewe ma cztery pola, z których pierwsze od dołu przedstawia zawartość w procentach miligramorównoważników jony NO_3 i Cl' . — drugie SO_4 , — trzecie jony HCO_3 i CO_3 , a czwarte SiO_3 i inne jony słabe. Analogicznie prawe półkoło przedstawia w pierwszym polu od dołu jony K^+ i Na^+ , w drugim — Mg^{++} , w trzecim — Ca^{++} , a w czwartym jony metali ciężkich.

Figura 2 obrazuje rejony charakteru chemicznego wód odpływowych górnośląskich kopalń węglowych. Wszystkie wody podzielono na odpó-

wiednie klasy według klasyfikacji S. A. Szczukariewa i przypisano im symbole, które umieszczono na mapach łącznie z przedstawieniem typu wody za pomocą szrafury (W. S. Samarina, 1958; N. I. Tołstichin, 1932)¹.

Wody scharakteryzowano tylko na podstawie anionów. W szrafurze przyjęto zasadę jednolitych znaków dla tych samych anionów na obu mapach (fig. 1 i 2). Chlorki przedstawiają linie pionowe, siarczany — poziome, a wodorowęglany — skośne z dołu ku górze w prawo.

CHEMICZNA KLASYFIKACJA WÓD

METODYKA OPRAWOWANIA KLASYFIKACJI WÓD

Przy ocenie charakteru wód kopalnianych posłużono się klasyfikacją S. A. Szczukariewa, która wydaje się jasna i selektywna oraz daje się również odpowiednio nagiąć do szczególnych przypadków przez dodatkowe założenia, bez zmian pierwotnych podstaw klasyfikacji.

Podstawa tej klasyfikacji opiera się na zawartości wyrażonej w procentach mgrówn.² składników znajdujących się w wodach jednego lub kilku z trzech pospolitych anionów Cl^- , SO_4^{2-} i HCO_3^- , oznaczonych kolejno symbolami I, II, III oraz jednego lub kilku z trzech pospolitych kationów Na^+ , Mg^{2+} i Ca^{2+} oznaczonych symbolami 1, 2, 3. Kombinując różne układy tych sześciu głównych jonów otrzymuje się 49 klas wód. Do oceny klasy wody trzeba co najmniej 20% mgrówn. anionu lub kationu; jeżeli wszystkie aniony wyrażono jako 100%, a wszystkie kationy również jako 100% mgrówn. W przypadku wód jedno-anionowych i jedno-kationowych procent mgrówn. anionu lub kationu powinien wynosić co najmniej 60. Jeżeli w wodzie występują dwa aniony powyżej 20%, to zawartość każdego z nich waha się w granicach 20÷80% i woda otrzymuje wówczas odpowiednią nazwę i symbol, np. chlorkowo-siarczana I—II. Podobnie ma się rzecz z większą ilością jonów zawartych w wodzie.

Do klasyfikacji S. A. Szczukariewa autor wprowadza trzy modyfikacje. Po pierwsze — pod symbolem I rozumie się sumę jonów Cl^- i NO_3^- , pod symbolem III sumę jonów HCO_3^- i CO_3^{2-} , a pod symbolem 1 sumę jonów K^+ i Na^+ . Po drugie sumę anionów wyrażono jako 100% mgrówn., a sumę kationów również jako 100% mgrówn., podczas gdy S. A. Szczukariew wyraża poszczególne sumy w 50% mgrówn. (W. S. Samarina, 1958; W. A. Prikłowski, F. F. Łaptiew, 1955). Po tej drugiej modyfikacji graniczne wartości dla wód jedno-anionowych będą miały 60÷100% mgrówn., dla dwu-anionowych 20÷80% mgrówn., a dla trój-anionowych 20÷60% mgrówn. Identyczne wartości przypadną kationom. Po trzecie zmieniono porządek wypisywania symboli jonów, a w związku z tym i nazwy wód. Ułożono je mianowicie według wzrastającej ilości występowania ich w wodzie, a nie według malejącej mocy jonów kwasowych i zasadowych.

¹ Według W. S. Samariny i N. I. Tołstichina aniony i kationy przedstawione są za pomocą dwu kół współśrodkowych, przy czym, według W. S. Samariny, koło zewnętrzne obrazuje stopień mineralizacji.

² W dalszej części tekstu zamiast słowa miligramorównoważnik przyjęto skrót mgrówn.

Pierwsza modyfikacja ujmuje jony mniej pospolite, a występujące w małych ilościach w wodach naturalnych pod jednym symbolem, bez szkody dla charakteru wody i bez straty w sumie procentów. Odnosi się to do symboli I i III, łączy również sumę jonów K^+ i Na^+ jako sumę alkaliu oznaczonych symbolem 1. Druga modyfikacja pozwala orientować się czytelnikowi w wartościach solności i alkaliczności bez większego trudu. Dzięki trzeciej modyfikacji ocenić można nie tylko moc występującego jonu, ale i procentową ilość jego występowania w wodzie.

Podobnie traktuje tę sprawę M. E. Altowski, wyrażając klasę wody wzorem M. G. Kurlowa, w którym liczbowo podaje procenty mgrówn. jonów, nie zmieniając porządku kolejności mocy jonów kwasowych i zasadowych, przyjętej przez S. A. Szczukariewa (M. E. Altowski, W. M. Szwiec, 1956). Wzór ten jednak jest mało wygodny.

Modyfikacje te obrazuje szczegółowy poniższy przykład: Woda z kopalni B-6, według S. A. Szczukariewa, jest wodą o symbolu I—II—III 1—3, czyli słownie chlorkowo-siarczanowo-dwuwęglanową sodowo-wapniową. Z tego oznaczenia można wnosić jedynie, że każdy z anionów ma wartość do 33,3% mgrówn., a każdy z kationów do 50% mgrówn. i nie ma żadnej podstawy do twierdzenia, który z nich może przeważać. Według wprowadzonych modyfikacji, znając zawartość jonów w procentach mgrówn., wodę oznaczy się symbolem III—I—II 3—1, czyli będzie to woda dwuwęglanowo-chlorkowo-siarczanowa wapniowo-sodowa. Z takiego oznaczenia wiadomo, że jony dwuwęglanowe i chlorkowe kształtują się w granicach 20÷33,3%, a jony siarczanowe 33,3÷60% mgrówn. Jony wapniowe natomiast osiągają wartości 20÷50%, a jony sodowe 50÷80% mgrówn. Z takiego oznaczenia widać od razu, że w wodzie przeważają jony siarczanowe i sodowe, co bezspornie daje możliwość oceny charakteru chemicznego wody w wiadomych granicach. Również niewielki błąd popełni się w ocenie solności i alkaliczności wody na podstawie samej symboliki, nie wchodząc w szczegóły ilościowe analizy.

Klasyfikację oparto na zawartości procentowej mgrówn. anionów z pominięciem kationów. W wodach kopalnianych kationy ściśle związane są ze składem procentowym anionów, szczególnie w przypadku wód karbońskich. Trudno przypuszczać, aby w jednej formacji skalnej kationy mogły odmiennie kształtować się przy jednym i tym samym wzajemnym stosunku anionów. Tak na przykład musi się wykluczyć przypadek, aby wody chlorkowe zawierały w miejsce jonów sodu jony ziem alkalicznych. Takie przypadki zdarzają się w ługach pokrystalicznych złóż solnych, gdzie sole ziem alkalicznych mieszczą się w granicach do 60% mgrówn. W wodach karbońskich wody słone zawsze zawierają sód w przybliżeniu odpowiadający chlorkowi, a w krańcowych przypadkach te różnice nieznacznie przekraczają 20% mgrówn.

Podobnie dzieje się z wodami dwuwęglanowymi czy siarczanowymi lub chlorkowo-dwuwęglanowymi. Procent mgrówn. jonu HCO_3^- w przybliżeniu prawie zawsze odpowiada procentowej ilości jonów Mg^{++} i Ca^{++} . Większe różnice związane są zawsze z współistnieniem znacznej przewagi jonów SO_4^{--} i Cl^- , towarzyszących jonowi dwuwęglanowemu.

W kopalnianych wodach karbońskich nie zaobserwowano wód o wyraźnych cechach chlorkowo-magnezowych lub sodowo-dwuwęglanowych. Nie znaczy to, że na Śląsku takie wody nie występują, ale są to przy-

padki sporadyczne, związane z specyficznymi warunkami lokalnymi. To więc jest przyczyną przyjęcia przez autora klasyfikacji anionowej, tym bardziej, że praktycznie przemysł interesuje się przede wszystkim problemami dechloratyzacji i desulfatyzacji wód kopalnianych.

S. A. Szczukariew dzieli wody na 7 typów z uwagi na zawartość anionów, z których trzy typy są jednoanionowe, trzy dwuanionowe i jeden typ trójanionowy (W. A. Prikłoński, F. F. Łaptiew, 1955; O. A. Alekin, 1955; M. E. Altowski, W. M. Szwiec, 1956; N. W. Tagajewa, 1958). W modyfikacji autora typy dwuanionowe mogą mieć dwa warianty, a trójanionowe sześć wariantów, z czego wynika, że właściwie w zmodyfikowanej klasyfikacji anionowej jest 15 różnych rodzajów wód (tabela 1).

Tabela 1

Typy i rodzaje wód według klasyfikacji S. A. Szczukariewa i warianty rodzajów wynikające z modyfikacji

Typ	Symbol	Nazwa rodzaju wody	Wariant symbolu	Wariant nazwy rodzaju wody
1	I	chlorkowy		
2	II	siarczanowy	—	—
3	III	dwuwęglanowy		
4	I-II	chlorkowo-siarczanowy	II-I	siarczanowo-chlorkowy
5	I-III	chlorkowo-dwuwęglanowy	III-I	dwuwęglanowo-chlorkowy
6	II-III	siarczanowo-dwuwęglanowy	III-II	dwuwęglanowo-siarczanowy
7	I-II-III	chlorkowo-siarczanowo-dwuwęglanowy	I-III-II II-I-III III-I-II II-III-I III-II-I	chlorkowo-dwuwęglanowo-siarczanowy siarczanowo-chlorkowo-dwuwęglanowy dwuwęglanowo-chlorkowo-siarczanowy siarczanowo-dwuwęglanowo-chlorkowy dwuwęglanowo-siarczanowo-chlorkowy

Po przejrzeniu materiału analitycznego próbek wód, autor doszedł do wniosku, że rodzaje wód można uogólnić, dzieląc je na cztery grupy (tabela 2). Do pierwszej grupy zaliczono wody chlorkowe, siarczanowo-chlorkowe i dwuwęglanowo-chlorkowe, w których jon chlorkowy jest dominującym anionem. Do drugiej należą wszystkie wody siarczanowe, chlorkowo-siarczanowe i dwuwęglanowo-siarczanowe; dominuje tu anion siarczanowy. Trzecią grupę stanowią wody dwuwęglanowe, chlorkowo-dwuwęglanowe i siarczanowo-dwuwęglanowe z przeważającym anionem dwuwęglanowym. Do czwartej grupy zaliczono wszystkie wody trójanionowe, w których odróżnić można trzy rodzaje z uwagi na przeważający składnik chlorkowy, siarczanowy czy dwuwęglanowy. Każdy z tych rodzajów może mieć dwa różne warianty, nie mające dużego znaczenia dla charakterystyki chemicznej. Rejony występowania tych wód czterech zasadniczych grup przedstawiono na fig. 2.

Tabela 2

Wydzielone grupy wód

Grupa	Symbol	Nazwa rodzaju wody
1	I	chlorkowa
	II-I	siarczanowo-chlorkowa
	III-I	dwuwęglanowo-chlorkowa
2	II	siarczanowa
	I-II	chlorkowo-siarczanowa
	III-II	dwuwęglanowo-siarczanowa
3	III	dwuwęglanowa
	I-III	chlorkowo-dwuwęglanowa
	II-III	siarczanowo-dwuwęglanowa
4	I-II-III	chlorkowo-siarczanowo-dwuwęglanowa
	II-I-III	siarczanowo-chlorkowo-dwuwęglanowa
	III-I-II	dwuwęglanowo-chlorkowo-siarczanowa
	I-III-II	chlorkowo-dwuwęglanowo-siarczanowa
	III-II-I	dwuwęglanowo-siarczanowo-chlorkowa
	II-III-I	siarczanowo-dwuwęglanowo-chlorkowa

ZARYS CHEMIZMU ODPLYWOWYCH WÓD
KOPALŃ ŚLĄSKICH

WODY GRUPY PIERWSZEJ

Wody odpływowe górnośląskich kopalń węglowych są silnie zróżnicowane pod względem chemicznym. Górna granica stopnia mineralizacji tych wód wynosi 126000 mg/l i ma chlorkowo-sodowy charakter chemiczny, dolna wynosi 177 mg/l i jest o dwuwęglanowo-wapniowym charakterze chemicznym. 41 analiz z 38 kopalń węglowych ma wody grupy pierwszej, tj. chlorkowe, siarczanowo-chlorkowe i dwuwęglanowo-chlorkowe.

Wody typu chlorkowego pierwszej grupy należą do 25 kopalń, scharakteryzowane chemicznie na podstawie 31 analiz. Są to wody słone o dużej mineralizacji 10000÷126000 mg/l lub słabo słone o mineralizacji 3400÷10000 mg/l. Głównym anionem tych wód jest jon chlorkowy, a inne aniony nie przekraczają 20% mgrówn.

Solność pierwsza tych wód jest wysoka i waha się w granicach 70÷97% mgrówn., solność druga przyjmuje wartości 3÷20% mgrówn., a alkaliczność druga mieści się w granicach 0÷8,8% mgrówn. Wody te cechuje brak alkaliczności pierwszej, za wyjątkiem wód kopalni R-6³, gdzie alkaliczność ta jest bardzo niska i zawiera się w granicach 0,4÷1,1% mgrówn. Wyjątkami są: kopalnia R-3, której wody o mineralizacji 118000 mg/l mają solność pierwszą równą 63,4%, a solność drugą równą 36,0% mgrówn., kopalnia R-6, której woda z wyższych poziomów

³ Kopalnie R-6 i R-8 są w budowie; charakter wód dla tych kopalń podano na podstawie analiz wód z budujących się szybów.

o mineralizacji 6415,7 mg/l nie ma solności drugiej, wykazuje natomiast alkaliczność pierwszą równą 0,4‰ i alkaliczność trzecią równą 2,8‰ mgrówn. oraz kopalnia K-6, której wody o mineralizacji 18446 mg/l mają solność pierwszą równą 33,2‰, solność drugą równą 46,8‰ i alkaliczność drugą 20,0‰ mgrówn.

Wody typu siarczanowo-chlorkowego występują w 15 kopalniach, przy czym są to wody słabo słone, o mineralizacji 1221÷11848 mg/l. Przeważającym anionem jest jon chlorkowy, w przybliżeniu zawarty w granicach 50÷80‰ mgrówn., a jon siarczanowy zawarty w granicach 20÷50‰ mgrówn. W związku z występowaniem w tym typie wód jonu siarczanowego zwiększa się procentowa zawartość jonów ziem alkalicznych, co pociąga za sobą znaczny spadek mineralizacji, zmniejszenie się solności pierwszej i jednoczesny wzrost solności i alkaliczności drugiej. Solność pierwsza tych wód zawarta jest w granicach 42,2÷75,0‰ mgrówn., solność druga 17÷47,7‰ mgrówn., a alkaliczność druga 2,2÷18,2‰ mgrówn. Wyjątek stanowią kopalnie B-5, Z-3 i B-8, których wody mają solność pierwszą w granicach 75,3÷87,6‰ mgrówn., a solność drugą 8,7÷17,9‰ mgrówn., przy czym mineralizacja tych wód mieści się w granicach 6000÷12000 mg/l. Ciekawym wyjątkiem jest również kopalnia B-11, której wody przy mineralizacji 2624,6 mg/l mają solność pierwszą równą 16‰, solność drugą 71,1‰ i alkaliczność drugą równą 12,9‰ mgrówn.

Wody typu dwuwęglanowo-chlorkowego występują w kopalni J-7. Są to wody słodkie, słabo zmineralizowane (617,2 mg/l), których solność pierwsza ma 15,1‰, solność druga 52,5‰, a alkaliczność druga 32,4‰ mgrówn.

Wszystkie wody typu chlorkowego charakteryzują się wysoką procentową zawartością jonów chlorkowych i sodowych oraz bardzo niskim procentem jonów siarczanowych, co wskazuje na reliktowy charakter wód podziemnych (M. G. Walaszko, 1954).

Wody niektórych kopalń mają wybitny charakter reliktowy, co łatwo daje się poznać po stosunku solności pierwszej do solności drugiej. Do nich należą kopalnie R-3, D-6, D-7, K-6, Z-7, Z-9, Z-10, J-10, Z-11, K-13, gdyż solność druga wód tych kopalń przekracza 15‰ mgrówn., co wskazuje na występowanie w tych wodach znacznych ilości soli chlorku magnezu i wapnia. Do nich należy zaliczyć też kopalnię B-11, której wody mają aż 71‰ mgrówn. solności drugiej. Obecność jonów siarczanowych pochodzi z wód dopływających z wyższych poziomów wodonośnych, niosących wody siarczanowe.

Wody grupy pierwszej występują w kopalniach leżących w rejonie siodła Mszana—Jastrzębie i niecki jejkowickiej oraz ku północy na wschód od siodła boguszowickiego w rejonie Dębieńska i Knuruwa. Występowanie tych wód zaznacza się dalej w kierunku Gliwic i Zabrze, osiagając zachodnią część siodła głównego i przechodzi północną i południową jego krawędzią ku wschodowi, obejmując od północy południową część niecki bytomskiej.

Utwory karbońskie całej południowej i południowo-zachodniej części Zagłębia Węglowego pokryte są utworami miocenijskimi, które wywierają decydujący wpływ na zasolenie wód karbońskich. Kopalnie rejonu

siodła głównego w północnej części Zagłębia, mieszczące się w południowej partii tego siodła pokryte są czwartorzędem, a w północnej utworami triasu mają również wody pierwszej grupy o dużej mineralizacji. Silne zasolenie wód siodła głównego wiąże się ze znaczną głębokością tych kopalń.

WODY GRUPY DRUGIEJ

Grupa wód siarczanowych obejmuje 37 kopalń węglowych. Grupa ta, podobnie jak pierwsza, zamyka w sobie trzy typy wód: siarczanowe, chlorkowo-siarczanowe i dwuwęglanowo-siarczanowe. Wody tej grupy występują w północnej części Zagłębia Węglowego, szczególnie w rejonie, gdzie utwory karbońskie pokryte są utworami triasu na przestrzeni od Gliwic aż do Strzemieszyc. W zachodniej części tego rejonu występują wody typu chlorkowo-siarczanowego, a we wschodniej typu dwuwęglanowo-siarczanowego. Na południe od tych rejonów są wody jednoanionowe typu siarczanowego, których występowanie zaznacza się w okolicy Łazisk. Również w Rybnickiem występują wody grupy drugiej typu chlorkowo- lub dwuwęglanowo-siarczanowego.

Jednoanionowe wody siarczanowe grupy drugiej należą do siedmiu kopalń węglowych i rozmieszczone są w rejonie siodła głównego, ściśle w środkowej i południowej jego części. Rejon tych wód rozciąga się w kierunku wschodnim. Są to wody słabo zmineralizowane, których mineralizacja mieści się w granicach 625÷3377 mg/l. Jedynie dwie analizy wykazują mineralizację niską (625÷660 mg/l), a więc są to wody słodkie. Głównym anionem tych wód jest jon siarczanowy, nie przekraczający 80% mgrówn.

Te wody siarczanowe różnią się wybitnie cechami chemicznymi od wód grupy drugiej o złożonym składzie anionowym, szczególnie w solnościach i alkalicznościach. Alkaliczność druga nie występuje w nich zupełnie, solność pierwsza zawarta jest w granicach 0÷20%, a druga jest wybitnie podwyższona i mieści się w granicach 63 do 95% mgrówn. Jest to zrozumiałe, gdyż wody jednoanionowe siarczanowe zmineralizowane są przede wszystkim siarczanami ziem alkalicznych, a w niewielkim procencie chlorkami sodu i potasu.

Wody typu chlorkowo-siarczanowego, które reprezentuje dziesięć kopalń, rozrzucone są peryferyjnie wokół jednoanionowych wód siarczanowych, których siarczan są jonem przeważającym, w przybliżeniu zawartym w granicach 50÷80%, a jony chlorkowe 20÷50% mgrówn. Mineralizacja tych wód mieści się w granicach 355÷3100 mg/l, a zatem są to wody słabo zmineralizowane za wyjątkiem dwu przypadków wód słodkich o mineralizacji 524÷355 mg/l. Jon chlorkowy towarzyszący tym wodom zasadniczo zmienia charakterystykę solności i alkaliczności, przy czym solność pierwsza zawarta jest w granicach 22,5÷62,0%, a solność druga w granicach 32÷66% mgrówn. Alkaliczność druga konsekwentnie wzrasta, przyjmując wartości 3,4÷24,3% mgrówn. W tych wodach napotyka się na dwa wyjątki odbiegające od reszty wód chlorkowo-siarczanowych, a mianowicie w kopalni K-5 przy mineralizacji 4414 mg/l solność pierwsza wynosi 44,7%, a solność druga 45% i alkaliczność druga 10,3% oraz w kopalni Z-12, gdzie przy mineralizacji 7651 mg/l ma sol-

ność pierwszą równą 61,4‰, solność drugą 34,1‰ i alkaliczność 3,5‰ mgrówn. Większa mineralizacja tych kopalń od pozostałych tłumaczy się tym, że kopalnia K-5 wyprowadza dwa rodzaje wód, a mianowicie z głębszych poziomów wody typu chlorkowego o dużej mineralizacji (22800 mg/l), co niewątpliwie wpływa na wzrost mineralizacji w poziomach wyższych, a może być związane z techniką odprowadzania wód z kopalni. Kopalnia Z-12 położona jest w bezpośrednim sąsiedztwie kopalń posiadających wody typu chlorkowego.

Wody dwuwęglanowo-siarczanowe występują w 14 kopalniach, które trudno powiązać jest z geologią i tektoniką Zagłębia Węglowego, gdyż rozrzucone są na całym omawianym obszarze. Mineralizacja tych wód zawiera się w granicach 467÷1170 mg/l, a zatem są to przeważnie wody słodkie lub w nielicznych przypadkach słabo zmineralizowane ponad 1 g/l. Solność pierwsza tych wód spada znacznie na korzyść solności drugiej i alkaliczności drugiej, mieszcząc się w granicach 10,2÷41,3‰, przy czym solność druga osiąga wartości 22,6÷51,9‰, a alkaliczność druga 20÷40,8 mgrówn. Jest tu kilka przypadków, gdzie solność pierwsza jest niska — 4,9÷0,2‰, solność druga znacznie wyższa 56,7÷68‰ mgrówn., a alkaliczność druga nie wykazuje szczególnych zmian.

WODY GRUPY TRZECIEJ

Grupa wód wodorowo-węglanowych występuje w 18 kopalniach ślaskich. Należą one do kopalń niegłębokich, ich mineralizacja osiąga wartości 177÷862 mg/l z wyjątkiem kopalni R-4, której wody mają mineralizację 1660 mg/l. Wody grupy trzeciej mają również trzy typy wód: dwuwęglanowe, chlorkowo-dwuwęglanowe i siarczanowo-dwuwęglanowe. Typ wód dwuwęglanowych obejmuje pięć kopalń Zjednoczenia Jaworznicko-Mikołowskiego. Są to wody słodkie o najniższej mineralizacji, zawartej w granicach 177÷258 mg/l. Charakteryzuje je wysoka alkaliczność druga w granicach 71,1÷88,5‰ mgrówn., co jest rzeczą zupełnie zrozumiałą, gdyż są to wody dwuwęglanowo-wapniowe. Solność pierwsza kształtuje się w granicach 0,0÷6,2‰, a solność druga 9,4÷27,3‰ mgrówn.

Chlorkowo-dwuwęglanowy typ wód reprezentowany jest przez cztery kopalnie, których mineralizacja mieści się w granicach 211÷747 mg/l, przy czym solność pierwsza osiąga wartość 12,2÷40,9‰, solność druga 18,6÷33,4‰, a alkaliczność druga 40,5÷64,6‰ mgrówn. Podwyższona mineralizacja tych wód oraz zwiększenie solności i zmniejszenie alkaliczności powoduje występowanie jonu chlorkowego.

Typ siarczanowo-dwuwęglanowy wód spotyka się w dziewięciu kopalniach. Mineralizacja ich zmienia się i przyjmuje wartości 265,4÷862,0 mg/l, przy czym solność pierwsza zawarta jest w granicach 9,8÷51,9‰, solność druga 3,8÷51,1‰, a alkaliczność druga 44,3÷70,6‰ mgrówn. Podobnie jak w typie wód chlorkowo-dwuwęglanowych jon siarczanowy jest przyczyną zwiększenia mineralizacji i solności.

Kopalnie reprezentujące wody grupy trzeciej rozmieszczone są w rejonach Libiąża, Trzebini i Jaworzna na wschodzie Zagłębia Węglowego oraz w środkowej jego części w rejonie Łędzin, Kostuchny i Wesołej.

Wyjątek stanowią dwie: kopalnia R-4, położona w Rybnickiem w południowo-zachodniej części Zagłębia i J-4 w południowo-wschodniej części. Wszystkie te kopalnie odprowadzają wody z utworów karbońskich, nie mających nadkładu miocenu, z wyjątkiem kopalni J-4. Nadkład karbonu tych kopalń stanowią utwory czwartorzędowe lub gdzieniedzie na wschodzie Zagłębia szczątkowe utwory triasu.

WODY GRUPY CZWARTEJ

Wody grupy czwartej reprezentuje osiem kopalń. Są to wody trój-anionowe, w których przeważającym anionem są na zmianę jony chlorkowe, siarczanowe lub dwuwęglanowe. Mineralizacja tych wód silnie uzależniona jest od procentowej zawartości dwu silnych jonów. Wody typu III—II—I i III—I—II są średnio zmineralizowane, mają suchą pozostałość 1300÷1679 mg/l i rozmieszczone są peryferyjnie, w rejonach wód bądź to chlorkowych, bądź też siarczanowych. Wody o przeważającym anionie dwuwęglanowym są słodkie i mineralizacja ich mieści się w granicach 336÷1100 mg/l. Wszystkie kopalnie z wodami grupy czwartej nie odznaczają się dużą głębokością. Wody te cechuje bardzo duża zmienność solności pierwszej i drugiej oraz alkaliczności drugiej, jakkolwiek alkaliczność druga zamyka się w dość wąskich granicach 24÷42‰ mgrówn.

Wody grupy czwartej zasadniczo nigdzie nie są zgrupowane na terenie Zagłębia a ich luźne rozmieszczenie nie pozwala na powiązanie ich chemizmu z poszczególnymi rejonami geologicznymi, występującymi na terenie Zagłębia Węglowego.

WNIOSKI

Rozpatrując całokształt odpływowych wód kopalń węglowych zauważyć można, że wody wschodniej części Zagłębia Węglowego są mniej zmineralizowane i rzadko przekraczają granicę średniej mineralizacji (3÷10 g/l), wody zachodniej części są natomiast wodami zmineralizowanymi (10÷50 g/l), przy czym częste są przypadki występowania wód o charakterze solankowym.

Kopalnie prowadzące eksploatację w głębokich seriach karbonu z reży wyprowadzają wody silnie zmineralizowane, natomiast wody kopalń płytkich mają bardzo często słodkie wody, nadające się niekiedy do celów pitnych.

Wody wyprowadzone z warstw karbońskich o nadkładzie miocenijskim mają grupę wód chlorkowych silnie zmineralizowanych. Nadkład triasu powoduje występowanie w warstwach karbońskich wód grupy siarczanowej.

Również tektonika ma silny wpływ na charakter chemiczny wód. Przykładem tego są wody siarczanowe w warstwach karbońskich o nadkładzie czwartorzędowym w południowej części siodła głównego, gdzie upad warstw skierowany jest ku południowi, co umożliwia spływ wód

z północnych części siodła głównego szczelinami górotworu pokrytego utworami triasu.

Zaznacza się również zjawisko występowania wód o charakterze pośrednim pomiędzy rejonami o zdecydowanym charakterze wód. Przykładem tego jest występowanie wód siarczanowo-chlorkowych w zachodniej części siodła głównego, pomiędzy rejonami wód grupy chlorkowej i siarczanowej.

Katedra Geologii Kopalnianej A.G.-H.
Nadesłano dnia 1 lipca 1961 r.

PIŚMIENNICTWO

- АЛЕКИН О. А. (1946) — К вопросу о химической классификации природных вод. Тр. Всес. Науч. Иссл. Инст. Гал., 4, вып. 32. Ленинград.
- АЛЕКИН О. А. (1953) — Основы гидрохимии. Гидрометеорологическое издательство. Ленинград.
- АЛЕКИН О. А. (1954) — Упрощенный способ расчета коэффициентов активности при исследовании природных вод. Гидрохимические материалы, 12. Издательство Академии Наук СССР. Москва.
- ALEKSIEJEWSKI I., GOLC A., MUSAKIN A. (1954) — Analiza ilościowa. Państw. Wyd. Nauk. Warszawa.
- АЛЬТОВСКИЙ М. Е., ШВЕЦ В. М. (1956) — К вопросу номенклатуры химического состава подземных вод. Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии, 14. Госгеолтехиздат. Москва.
- BRODSKI A. A. (1952) — Chemia fizyczna, 3. Państw. Wyd. Nauk. Warszawa.
- БРОДСКИЙ А. А. (1953) — Один из методов графической обработки результатов химических анализов подземных вод. Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии, 11. Госгеолтехиздат. Москва.
- PRIKŁOŃSKI W. A., ŁAPTIEW F. F. (1955) — Własności fizyczne i skład chemiczny wód podziemnych. Wyd. Geol. Warszawa.
- САМАРИНА В. С. (1958) — Гидрохимическое опробование подземных вод. Издательство Ленинградского Университета. Ленинград.
- ТАГАЕВА Н. В. (1958) — К вопросу об основных геохимических типах подземных вод. Труды лаборатории гидрогеологических проблем. Издательство Академии Наук СССР. Москва.
- TOŁŁOCZKO S., KEMULA W. (1956) — Chemia nieorganiczna. Państw. Wyd. Nauk. Warszawa.
- ТОЛСТИХИН Н. И. (1932) — К вопросу о графическом изображении анализов воды. Сб. „Опробование месторождений полезных ископаемых”. Издательство Госуд. геолого-развед.
- ВАЛЯШКО М. Г. (1954) — О некоторых общих закономерностях формирования химического состава природных вод. Гидрохимические материалы, 22. Издательство Академии Наук СССР. Москва.

Рудольф ЧАПЛИНСКИ

ХИМИЗМ ОТХОДЯЩИХ ВОД ВЕРХНЕЙ СИЛЕЗИИ

Резюме

Химические свойства отходящих верхнесилезских шахтных вод определены по 128 анализам, выполненным в период с 1956 по 1960 г. Все анализы были проверены. Сосуществование ионов труднорастворимых солей проверено с помощью закона действия масс и произведения растворимости; при расчетах учитывался коэффициент активности и ионная сила всех ионов, оказывающих влияние на растворимость.

С целью наглядного представления химизма шахтных вод составлены две фигуры (1 и 2), изображающие районы распространения различных типов вод.

Классификация вод дана по видоизмененной автором схеме С. А. Шухарева, представляющей более подробно химические свойства и взаимные ионные сочетания. Классификационные схемы основаны только лишь на присутствии ионов. Все воды делятся на четыре группы, т. е. гидрокарбонатные, сульфатные, хлоридные и смешанные (табл. 2). Выделяются притом семь типов вод (табл. 1).

Все воды силезских шахт весьма отличаются по химическим свойствам и охватывают воды от гидрокарбонатно-кальциевых до хлоридно-натриевых.

Воды первой группы характеризуются высокой первой соленостью, обусловленной ионами Cl^- . В этой группе выделяются три типа вод. Хлоридный тип вод характеризуется изменяющейся в широких пределах минерализацией ($3400 \div 126000$ мг/л) и высокой первой соленостью — в пределах от 70 до 97% мг/экв. В сульфатно-хлоридном типе вод значительно понижается минерализация ($1221 \div 11848$ мг/л) и первая соленость, возрастает же вторая соленость, обусловленная преобладанием ионов Cl^- . Гидрокарбонатно-хлоридный тип представлен пресными водами (617 мг/л с очень низкой первой соленостью (15% мг/экв), но высокой второй соленостью, обусловленной ионами Cl^- . Воды первой группы происходят из более глубоких шахт и часто имеют исключительно реликтовый характер.

Сульфатные воды второй группы сосредоточены преимущественно в северном районе Силезской мульды между г. г. Гливице и Домброва Гурнич. Они отличаются высокой второй соленостью ($22 \div 95\%$ мг/экв) и малой минерализацией ($625 \div 3377$ мг/л). Выделяются три типа вод. Сульфатный тип вод содержит до 80% мг/экв иона SO_4 и отличается отсутствием второй щелочности, а также низкой первой соленостью ($0 \div 20\%$ мг/экв); высокая вторая соленость колеблется в пределах $63 \div 95\%$ мг/экв. Это сульфатно-кальциевые воды. Хлоридно-сульфатный тип по минерализации ($355 \div 3100$ мг/л) почти не отличается от сульфатного типа вод, изменяются же соленость и щелочность. Первая соленость колеблется в пределах от 22 до 62% мг/экв, вторая — от 32 до 66% мг/экв, а вторая щелочность возрастает до $3,4 \div 24\%$ мг/экв. Воды этого типа распространены на границе хлоридных и сульфатных вод. Воды гидрокарбонатно-сульфатного типа не образуют сомкнутого района, они пресны ($467 \div 1170$ мг/л). Первая и вторая соленость, а также вторая щелочность характеризуются весьма близкими значениями ($S_1 — 10 \div 41\%$, $S_2 — 22 \div 51\%$ и $A_2 \div 40\%$ мг/экв).

Третья группа гидрокарбонатных вод отличается низкой минерализацией ($177 \div 862$ мг/л) и высокой второй щелочностью ($40 \div 88\%$ мг/экв). Эти воды распространены в западной части Силезской мульды и приурочены к неглубоким шахтам. Три типа вод отличаются величиной минерализации. Гидрокарбонатный тип вод представлен пресными водами с низкой минерализацией ($177 \div 258$ мг/л) и высокой второй щелочностью ($71 \div 88\%$ мг/экв). В хлоридно-гидрокарбонатном и сульфатно-гидрокарбонатном типах от-

мечается повышение минерализации ($21 \div 740$ и $265 \div 860$ мг/л), а также первой ($12 \div 41$ и $10 \div 52\%$ мг/экв) и второй ($18 \div 33$ и $4 \div 51$ мг/экв) солености, обусловленное ионами Cl' и SO''_4 .

Смешанные воды четвертой группы также слабо минерализованы. Воды, в которых преобладают два сильные анионы, отличаются высшей ($1300 \div 1680$ мг/л), другие, в которых доминируют бикарбонаты — низшей ($336 \div 1100$ мг/л) минерализацией. Соленость этих вод отличается большой изменчивостью, в то время как вторая щелочность колеблется в пределах $24 \div 42\%$ мг/экв. Эти воды встречаются в неглубоких шахтах и свободно рассеяны на территории угольного бассейна.

Rudolf CZAPLIŃSKI

CHEMICAL PROPERTY OF THE UPPER SILESIA EFFLUENT WATERS

Summary

The author determined chemical properties of effluent waters of the coal-mines in Upper Silesia by means of 123 analyses collected in the period from 1956 to 1960; all the analyses were checked. The co-existence of ions of slightly soluble salts was verified by means of the law of mass action and the solubility product; when computing, also the coefficient of activity and the ion energy of all the ions bearing upon the solubility were taken into account.

In order to illustrate the chemical property of the mine waters, the author prepared two Figures, 1 and 2, showing regions of occurrence of various types of waters.

The classification of the waters was made according to the S. A. Shtchucariiev's method modified by the present author, i.e. a method presenting chemical character and mutual relations of ions, in detail. The classification was based solely on the part played by the anions. All waters were divided into four groups, i.e. chloride, sulphate, bicarbonate and mixed waters (Table 2). In this division seven types of waters have been distinguished (Table 1).

All waters of the Silesian mines are chemically very much differentiated and comprise a range from the bicarbonate-calcareous waters to the chloride-sodium waters.

The waters of the group 1 show the high value of S_1 , caused by Cl' ions. This group contains three types of waters. The chloride type is characteristic of the wide range of mineralization ($3400 \div 12600$ mg/l) and of the high value of S_1 , extending from 70 to 97% mg. In the sulphate-chloride type of waters, the mineralization ($1221 \div 11848$ mg/l) and the value of S_1 ($42 \div 75\%$ mg) markedly decrease, while S_2 increases due to the predominance of Cl' ions. The bicarbonate-sulphide type comprises the fresh waters (617 mg/l) of a very low S_1 value (15% mg), but of a high value of S_2 , due to the Cl' ions. The waters of the group 1 are from the deeper mines and often bear a markedly relict character.

The sulphate waters of the group 2 are mainly concentrated in the northern region of the Silesian basin, between Gliwice and Dąbrowa Górnicza. They are characteristic of high S_2 ($22 \div 95\%$) and a slight mineralization ($625 \div 3377$ mg/l). Here three types of waters were distinguished. The sulphate types contains up to

80% mg of SO_4 ion and is characteristic of lack of A_2 and of low value of S_1 ($0 \div 20\%$ mg), whereas the high value of S_2 oscillates between 63 and 95% mg. These are sulphate-calcareous waters. The chloride-sulphate type, as regards its mineralization ($355 \div 3100$ mg/l) hardly differs from the sulphate one. On the contrary, both salinity and alkalinity change. S_1 ranges between 22 and 62%, S_2 between 32 and 66%, and A_2 increases to $3,4 \div 24\%$ mg. Waters of this type occur on the boundary between the chloride and the sulphate waters. Those of the bicarbonate-sulphate type are not restricted to a limited region and are fresh ones ($467 \div 1170$ mg/l). Both the first and the second salinities, as well as the second alkalinity show very similar values there ($\text{S}_1 - 10 \div 41\%$, $\text{S}_2 - 22 \div 51\%$, $\text{A}_2 - 20 \div 40\%$ mg).

The group 3 of the bicarbonate waters shows the low mineralization ($177 \div 862$ mg/l) and the high value of A_2 ($40 \div 88\%$ mg). These waters are mainly distributed in the western part of the Silesian basin and connected with the shallow mines. The three types of waters differ by the values of mineralization. The bicarbonate type is represented by the fresh waters of low mineralization ($177 \div 258$ mg/l) and high value of A_2 ($71 \div 88\%$ mg). In the chloride-bicarbonate and the sulphate-bicarbonate types of waters the mineralization slightly increases ($21 \div 740$ and $265 \div 860$ mg/l). The value of S_1 ($12 \div 41$ and $10 \div 52\%$ mg) and S_2 ($18 \div 33$ and $4 \div 51\%$ mg) are also higher due to the presence of Cl' and SO''_4 ions.

The mixed waters of the group 4 are also feeble mineralized. Those, in which two strong anions predominate show a higher mineralization ($1300 \div 1680$ mg/l), others, in turn, in which the bicarbonates dominate show a lower one ($336 \div 1100$ mg/l). The salinities of these waters are characteristic of a great changeability, whereas A_2 remains within the limits from 24 to 42% mg. These waters originate from the shallow mines and are loosely distributed all over the coal basin.