

Jadwiga SERAFIN

Problemy metaloności wód wglębnych z rejonu Bolesławia

WSTĘP

Hydrochemiczne obserwacje wód kopalnianych przeprowadzono w letnich miesiącach 1960 r. Próbkę wody pobierano w kopalni z poziomu płytszego i głębszego z wycieków wypływających ze szczelin w skałach (przede wszystkim w przodkach) oraz ze ścieków płynących po dnie chodników.

Analizy wód szczelinowych wykonywano kilkakrotnie, w jednakowych odstępach czasu, w celu wykrycia w nich sezonowej zmienności koncentracji Zn, Pb i SO_4 , zależnej przede wszystkim od opadów atmosferycznych. Ścieki opróbowano wzdłuż całej ich długości, zagęszczając punkty obserwacji co 40 m na jednych i co 25 m na innych, w celu ujawnienia zmian chemizmu wód, wywołanych litologią podłoża ścieku, zdolnością migracji poszczególnych pierwiastków, zmianą pH itd.

Pobrano również kilka próbek wody z chodników wodnych i ze sztolni odprowadzających wody kopalniane. Próbkę bardziej interesujące przesłano do laboratorium IG w Warszawie, dla sprawdzenia w nich, metodą spektralną i polarograficzną, zawartości jonów oznaczonych kolorymetrycznie w laboratorium polowym.

Przy ostatecznej ocenie wyników dokonanych badań wykorzystano materiały analityczne kopalni „Bolesław“, uzyskane przez tamtejsze laboratorium, które wykonuje systematyczne analizy wód ze sztolni, oraz dane z literatury geochemicznej.

Dyrekcji oraz Pracownikom Działu Geologicznego kopalni „Bolesław“ w Bolesławiu za umożliwienie przeprowadzenia badań hydrochemicznych i okazaną pomoc składam serdeczne podziękowanie.

DANE GEOLOGICZNE

Złoże cynkowo-olowiowe, eksploatowane m.in. w kopalni „Bolesław“ koło Olkusza, występuje wśród utworów triasowych, stanowiących osłonę mezozoiczną antyklinorium śląsko-krakowskiego, zbudowanego z utworów paleozoicznych (R. Krajewski, 1960).

Dzięki kruszconośności omawiany obszar od dawna był przedmiotem zainteresowań geologów, to też obecnie należy do rejonów najlepiej poznanych.

Pomimo że w okolicy Olkusza eksploatacja tych złóż trwa od XIV w. (W. Żukowski, 1946), opisy i mapy geologiczne tego rejonu pochodzą z późniejszego okresu.

Już S. Staszic przeprowadza studia nad kruszconośnością tego obszaru (*fide* Cz. Harańczyk, 1960). Pierwsze geologiczne opracowanie Górnego Śląska, zawierające ogólnikowy szkic okolic Olkusza, sporządza G. Pusch (*fide* J. Znosko, 1953; F. Ekiert, 1951).

W XIX w. opracowano szereg map Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, z których na wyróżnienie zasługują: mapa J. Hempla, F. Römera, Degenhardta i E. Tietze'go (*fide* F. Ekiert, 1951).

W dalsze rozpoznanie geologiczne śląsko-krakowskiego obszaru złożowego wnoszą swój wkład: L. Zejszner, A. Michalski, S. Kontkiewicz (sen.), K. Bohdanowicz, R. Michael, F. Rutkowski, C. Kuźniar, P. Przesmycki, S. Doktorowicz-Hrebnicki, F. Löwe, S. Czarnocki, P. Assmann, W. Żukowski, S. Siedlecki, R. Krajewski, H. Gruszczyk, F. Ekiert, T. Gałkiewicz, C. Harańczyk, K. Keil i wielu innych. W wyniku tych badań wydzielono:

1. Utwory dewońskie — jako najstarsze, znane z okolic Siewierza, Zawiercia, Kluczy, Olkusza i Dębника. Są to morskie osady węglanowe środkowego i górnego dewonu.

2. Utwory dolnego i górnego karbonu leżące zgodnie na wapieniach dewońskich. Wypełniają centralną część Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, a także znane są z okolicy Krzeszowic (dolny karbon wykształcony tu jest w facji wapienia węglowego, natomiast na Śląsku — panuje facja kulmowa; karbon górny stanowi seria produktywna wśród łupków, piaskowców i zlepieńców).

3. Utwory dolnopermskie spoczywające niezgodnie w stosunku do podłoża, wykształcone w postaci zlepieńców myślachowickich, czerwonych ilów z gipsem i solą. Występują na całym obszarze z wyjątkiem rejonu bytomskiego oraz skał wylewnych i tufów w okolicy Krzeszowic, Bolesławia, Siewierza i Mrzygłodu (F. Ekiert, 1957c).

4. Utwory triasowe są tu reprezentowane przez wszystkie ogniwa od pstręgo piaskowca po kajper. Leżą niezgodnie na permie, przy czym widoczna jest tu przerwa sedymentacyjna:

a) dolny i środkowy pstry piaskowiec — utwory lądowe (facja piaszczysto-ilasta);

b) górny pstry piaskowiec: warstwy dolnoreckie (facja dolomityczno-marglisto-ilasta), warstwy górnoreckie;

c) dolny wapień muszłowy: warstwy gogolińskie dolne i górne, warstwy gorazdeckie, terebratulowe, karchowickie;

d) środkowy wapień muszłowy: warstwy diploporowe. Od warstw górnoreckich do warstw diploporowych — facja dolomityczno-wapienna; dolomity kruszconośne na wschodzie i wapienie na zachodzie (F. Ekiert, 1957a);

e) górny wapień muszłowy: warstwy tarnowickie (facja dolomityczno-wapienno-marglista), warstwy wilkowickie (facja wapienno-dolomi-

tyczna), warstwy boruszowickie (facja ilasto-marglista z wkładkami wapieni dolomitów i piaskowców);

f) kajper — osady lądowe (pstre ily piaszczyste, margliste z wkładkami wapieni, dolomitów i gipsów).

5. Utwory dolnojurajskie reprezentuje facja lądowa (ily, żwiry, piaskowce). W rejonie Bolesławia przez cały lias i dolny dogger trwa przerwa sedymentacyjna.

6. Jura środkowa — piaskowce i zlepieńce.

7. Jura górna — wapienie i margle.

Brak tu utworów dolnokredowych. Kreda górna znana jest w Krakowskim. W rejonie Bolesławia brak także paleogenu, miocenu i pliocenu rozpoznanych w innych częściach Zagłębia Górnośląskiego.

8. Osady czwartorzędowe przykrywają cały obszar złożowy. Są to: żwiry, zlepieńce, lessy, ily i piaski nieraz o dużej miąższości (F. Ekiert, 1951).

TEKTONIKA

Tak zwany „pas triasu polskiego“ obrzeżający częściowo Górnośląskie Zagłębie Węglowe ma skomplikowaną tektonikę. Zaburzenia przedtriasowe, prawdopodobnie już ruchy hercyńskie, wywarły wpływ na uformowanie się przyszłego zbiornika osadów mezozoicznych, tego obszaru. Faza starokimeryjska a następnie ruchy alpejskie odmładzają tektonikę hercyńską oraz dyslokują triasową płytę wapienno-dolomityczną, tnąc ją szeregiem pęknięć o różnych kierunkach i kątach nachylenia na większe i mniejsze bloki. Główną rolę odegrały tu zaburzenia dysjunktywne o kierunku WNW, charakterystycznym zwłaszcza dla okolic Krzeszowic, Olkusza, Zawiercia, częściowo także Chrzanowa oraz o kierunku NEN — młodsze od poprzednich (R. Krajewski, 1960).

Kierunki NW i NE stwierdzone w okolicy Bolesławia zanotowano również w niecce bytomskiej.

Kierunki NW i NEN jako młodsze są ciągłe, uskoki starsze (WNW) uległy przesunięciu w płaszczyźnie poziomej (F. Ekiert, 1951).

Rezultatem tych zaburzeń są liczne spękania, rowy (m.in. rów bolesławski) i zręby tektoniczne, struktury fałdowe przybrały natomiast formę niecki (R. Krajewski, 1960).

Kierunki spękań w wapieniach gogolińskich, dolomitach kruszconych i dolomitach dipoporowych, pomierzone w rejonie Bolesławia, mieszczą się w granicach $30\div 70^\circ$ i $120\div 160^\circ$; zatem są prawie prostopadle do siebie. Wielkość zrzutów waha się od kilku do 20 m. Ogólny upad warstw nie tylko tutaj, ale w całym obszarze złożowym skierowany jest ku NE (F. Ekiert, 1951).

Na północy, wschodzie i południu utwory triasowe zapadają pod skały jurajskie.

MORFOLOGIA

O ukształtowaniu powierzchni omawianego terenu zdecydowała przede wszystkim tektonika i erozja, warunki geologiczne natomiast odegrały rolę drugorzędą.

Przemsza stanowi naturalną granicę między częścią zachodnią tegoż rejonu — urozmaiconą wieloma wzgórzami, a wschodnią — o charakterze równinnym.

Wzgórza tutejsze to horsty tektoniczne o zboczach złagodzonych przez erozję, przy czym zbocza południowe z reguły są bardziej strome niż północne. Wysokość bezwzględna tych wyniosłości na zachodzie nie przekracza 373 m (F. Ekiert, 1951), malejąc stopniowo ku wschodowi.

WARUNKI HYDROGEOLOGICZNE

W triasie śląskim istnieją dwa znane poziomy wodonośne: 1. dolny — w najniższych warstwach dolnego wapienia muszlowego i w dolomitach retu; 2. górny — w wapieniu muszlowym, który zdaniem R. Michaela (*vide* S. Czarnocki, 1935) mieści się w górnej części dolnego wapienia muszlowego (w dolomitach na wschodzie, w wapieniach gorazdeckich i karchowickich w zachodniej części Zagłębia). L. Kowalski lokalizuje go w dolomitach kruszczośnych i diploporowych (*vide* S. Czarnocki, 1935). R. Michael twierdził, że system spękań istniejący w skałach triasowych odgrywa główną rolę w krążeniu tych wód i on to powoduje, że woda znajduje się we wszystkich warstwach tej formacji.

M. Krasieński (wiadomość ustna) uważa, że wody krążące w dolomitach kruszczośnych i diploporowych w rejonie Bolesławia stanowią przedłużenie w kierunku południowo-zachodnim horyzontu wodonośnego, zawieszzonego w skałach górnourajskich, na co wskazuje wysokie ciśnienie hydrostatyczne tych wód w miarę zbliżania się do kontaktu ze skałami jurajskimi.

P. Assmann wydzielił w utworach triasowych Górnego Śląska trzy horyzonty wodonośne (*vide* S. Czarnocki, 1935), J. Gołąb natomiast zwraca uwagę na możliwość istnienia poziomów wodonośnych także i w kajprze.

Hydrochemiczne obserwacje przeprowadzono na próbkach wody pobranych z poziomu wodonośnego „górnego“ w wapieniach kruszczośnych i diploporowych.

MINERALIZACJA

W obszarze śląsko-krakowskim znana jest mineralizacja cynkowo-olowiowa, która obejmuje utwory dewońskie (Zawiercie, Siewierz, Olkusz), karbońskie (Mrzygłód, Klucze, G. Śląsk), permskie (Bolesław); triasowe (cały obszar złożowy) i jurajskie (okolice Chrzanowa i Olkusza) — C. Harańczyk, 1960; R. Krajewski, 1960.

Maksymalna koncentracja kruszców ma miejsce w dolnym wapieniu muszlowym (w spągu dolomitów kruszczośnych), ponadto na obszarze olkuskim w recie, a w siewierskim w warstwach diploporowych mieszczą się znane skupienia kruszców Zn-Pb (R. Krajewski, 1960). Drobne przejawy okruszcowania można obserwować we wszystkich poziomach triasu.

Zauważono zależność pomiędzy mineralizacją związkami Zn, Pb, Fe a charakterem litologicznym skały, jej teksturą, tektoniką i budową geologiczną oraz rodzajem podłoża (F. Ekiert, 1957a).

Strefy okruszczowane wykazują dużą zmienność miąższości (C. Harańczyk, 1960). Kruszcze cynku i ołowiu tworzą nieregularne ławice przypominające pokłady, gniazda lub soczewki wypełniając szczeliny i kawerny. Szczeliny okruszczowane galeną F. Ekiert wiąże z kierunkami tektonicznymi WNW lub ENE (F. Ekiert, 1951). Rzadkie są normalne formy konkrecyjne, częściej spotyka się wykształcenia charakterystyczne dla koloidów (C. Harańczyk, 1960).

Zarówno charakter mineralizacji, jak i jej forma czy stopień koncentracji wykazują duże wahania.

Ze względu na formę występowania tych złóż F. Ekiert wydziela dwa typy strukturalne: bytomski — pokładowy i bolesławski — gniazdowy (F. Ekiert, 1951).

Powiązanie stref okruszczowanych (szczególnie dolomitów kruszczonośnych) z odpowiednim poziomem stratygraficznym jest trudne, zwłaszcza w rejonie olkuskim i chrzanowskim. W przybliżeniu można uznać, że dolomity kruszczonośne z rejonu Bolesławia obejmują najwyższą część warstw górnoreckich, warstwy gogolińskie, gorazdeckie, terebratulowe i karchowickie oraz dolną część dolomitów diploporowych.

Koncentrację cynku i ołowiu w dolomitach kruszczonośnych i diploporowych cechuje pewna ciągłość, co wskazuje na ich związek genetyczny (H. Gruszczyk, 1956).

Minerały kruszczowe rozpoznane w omawianych złożach to przede wszystkim sfaleryt, galena, piryt, markasyt, i galmany. Siarczki Zn, Pb, Fe wykazują dużą różnorodność odmian i wykształceń (C. Harańczyk, 1960).

Panuje pogląd, że rudy tlenkowe (galmany) powstały wskutek utlenienia rud siarczkowych. K. Keil wyprowadza rudy siarczkowe z tlenkowych (*vide* R. Krajewski, 1960).

Odnosnie do pionowego rozmieszczenia kruszców w złożu zauważono, że koncentracja minerałów rudnych w dolomitach kruszczonośnych i diploporowych zwiększa się ku spągowi (H. Gruszczyk, 1956), przy czym w niższych ich partiach dominuje blenda cynkowa, wyżej towarzyszy jej galena; w części stropowej galena przeważa nad sfalerytem (R. Krajewski, 1960).

Galmany zajmują tu pozycje przypowierzchniowe, co wskazuje, że są one produktami wietrzenia rud siarczkowych.

Biorąc pod uwagę rozkład kruszców w górnośląskich złożach cynkowo-ołowiowych. W. Zukowski wydzielił dwa poziomy rudonośne: 1) górny — galmanowy, 2) dolny — z przewagą blendy cynkowej nad galeną.

Teorie wyjaśniające powstanie śląsko-krakowskich złóż cynkowo-ołowiowych opierają się na dwóch założeniach:

1. Kruszcze mineralizujące skały triasowe osadzały się jednocześnie z substancją macierzystą skały otaczającej (teorie syngenetyczne).
2. Mineralizacja miała miejsce po utworzeniu się osadów w morzu triasowym (teorie epigenetyczne).

F. Ekiert analizując panujące poglądy wypowiada się za osadowym pochodzeniem tych złóż, przyjmując za źródło metali roztwory hydrotermalne wlewające się do morza triasowego (F. Ekiert, 1957b).

Podobną hipotezę wysunął F. Hegemann odnośnie do powstania złóż cynkowo-ołowiowych w Alpach wschodnich (teoria hydrotermalno-sedymentacyjna). Na podstawie zawartości elementów śladowych w złożu ustalił, że temperatura wydzielania się podmorskich warstw kruszczośnych musiała być dużo niższa niż temperatura roztworów hydrotermalnych w chwili wlewania się ich do morza. Autor ten zastanawia się, czy w ten sposób nie można by również wytłumaczyć genezy złóż górnośląskich (F. Hegemann, 1960).

BADANIA HYDROCHEMICZNE

Próbki wody, na których przeprowadzono obserwacje hydrochemiczne, reprezentowały wody krążące w dolomitach kruszczośnych i diploporowych kopalni „Bolesław” w Bolesławiu.

Celem przeprowadzonych badań było stwierdzenie zmienności składu chemicznego wód w zależności od litologii skał, przez które przepływają, zdolności migracyjnych cynku i ołowiu, a także od opadów atmosferycznych (zmienność sezonowa).

W związku z tym jedne próbki pobierano z tych samych miejsc w kopalni co miesiąc (w ciągu 5 miesięcy), kilka reprezentowało wody kopalniane ze wszystkich poziomów (były to próbki z chodników wodnych i sztolni), wreszcie niektóre ścieki płynące wzdłuż chodników opróbowano jednorazowo, zagęszczając punkty obserwacji co 25 m na jednych i co 40 m na innych.

Ogółem pobrano i zanalizowano 168 próbek wody. Oznaczono w nich ołów i cynk kolorymetrycznie metodą L. Huff'a (L. C. Huff, 1948), stężenie jonów wodorowych — papierkiem wskaźnikowym uniwersalnym, siarczany — nefelometrycznie, sposobem Winklera (M. Struszyński, 1954).

I. I. Ginzburg (1957) na podstawie obserwacji wód podziemnych krążących w strefie oddziaływania złóż rud wykazał, że charakterystyczna zawartość cynku i ołowiu w tych wodach wynosi od 10 do 1000 γ/l Zn lub Pb.

Przeprowadzane systematycznie analizy wód kopalnianych ze sztolni Czartoryskiej w Bukownie, odprowadzającej wody z kopalni „Bolesław”, przez laboratorium tej kopalni, ujawniły w nich sezonową zmienność zawartości ołowiu (cynku nie oznaczono), wahającą się w ciągu kilku miesięcy od 0,00 do 600 γ/l Pb. W wodzie z szybu „Mieczysław” w tej kopalni koncentracja jonów ołowiowych wyniosła 1800 γ/l , a w sztolni zachodniej — 1400 γ/l Pb.

Ilość cynku i ołowiu w wodach kopalnianych oznaczona kolorymetrycznie w laboratorium polowym jest zgodna z wynikami uzyskanymi przez I. I. Ginzburga i przez laboratorium kopalni „Bolesław”.

Tło cynkowe tych wód mieści się w zakresie 200÷400 γ/l Zn (fig. 1). Wobec tego za zawartość anomalną uznano koncentrację od 500 do ponad 2000 γ/l Zn.

Ołowiu na ogół jest mało. Najwięcej próbek zawierało 12 γ /l Pb i tę wartość przyjęto za tło (fig. 2). Dość częste były zawartości 15 γ , 18 γ , 20 γ , 30 γ , 35 γ , 40 γ i 50 γ . Wyjątkowo dużo ołowiu zauważono w wodach ze sztolni (szczególnie w sztolni zachodniej).

Wysokim koncentracjom metali ciężkich z reguły towarzyszy niższe pH (oś6,2) niż w przypadku słabej mineralizacji metalicznej w wodzie. Oksydacja siarczków metali, szczególnie pirytu, w wyniku której powstaje wolny H₂SO₄ (S. S. Smirnow, 1956), powoduje obniżenie kwasowości wód kopalnianych.

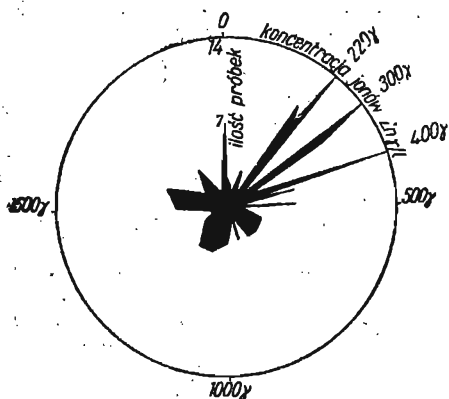


Fig. 1

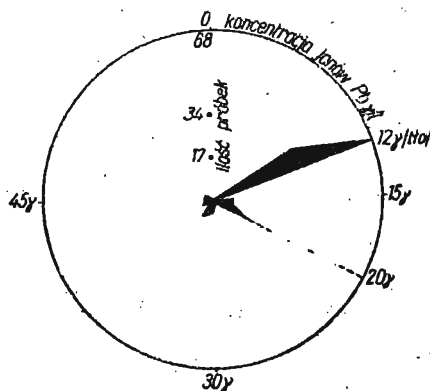


Fig. 2

Fig. 1. Wykres zawartości Zn w wodach kopalnianych

Diagram of Zn content in mine waters

Tło cynkowe mieści się w granicach 220 ÷ 400 γ /l

The background of Zn oscillates between 220 and 400 γ per liter

Fig. 2. Wykres zawartości Pb w wodach kopalnianych

Diagram of Pb content in mine waters

Na obwodzie koła zaznaczono koncentrację jonów metali w γ /l, na promieniu koła — ilość próbek o tej samej zawartości jonów metalicznych. Tło odczytuje się na obwodzie koła (np. dla Pb wynosi ono 12 γ /l, ponieważ wartość tę stwierdzono w największej ilości próbek). Wykres ten wykonano metodą sporządzania róży spękań

On circumference of circle the concentration of metal ions is marked in γ per liter, on the radius — the number of samples showing identical contents of metal ions. The background is read on the circumference of the circle (e.g., for Pb it is 12 γ per liter, since this value was found in the major part of samples). This diagram was drawn by the method of picturing fissure rosettes

Odnośnie do zawartości siarczanów największa ilość próbek wykazała stężenie jonu SO₄, w granicach od 20 do 30 mg/l, od 30 do 100 mg/l SO₄ znalazło się natomiast 47 próbek; bardzo wysoka koncentracja (powyżej 100 mg/l SO₄) zaznacza się tylko w 17 próbkach.

Wyraźna zależność zaznacza się między zawartością siarczanów w wodzie a rodzajem skał, w których wody krążą. Wapienie retu oraz warstwy gogolińskie w wykształceniu wapiennym mają wody wzbogacone w siarczany w stopniu znacznie wyższym niż dolomity kruszczońskie.

Wpływ rodzaju okruszczenia na ilość siarczanów w wodzie jest wyraźnie mniejszy od wpływu litologii skał otaczających. Prawie że bez

znaczenia jest fakt, czy wody płyną w dolomitach kruszczoonych zmierzalizowanych rudami siarczkowymi, czy w galmanach (fig. 3 i 4).

Stopień utlenienia rud wiąże się natomiast ściśle z ilością metali w wodzie (fig. 5 i 6). Wybitnie anomalne stężenia jonów metali ciężkich

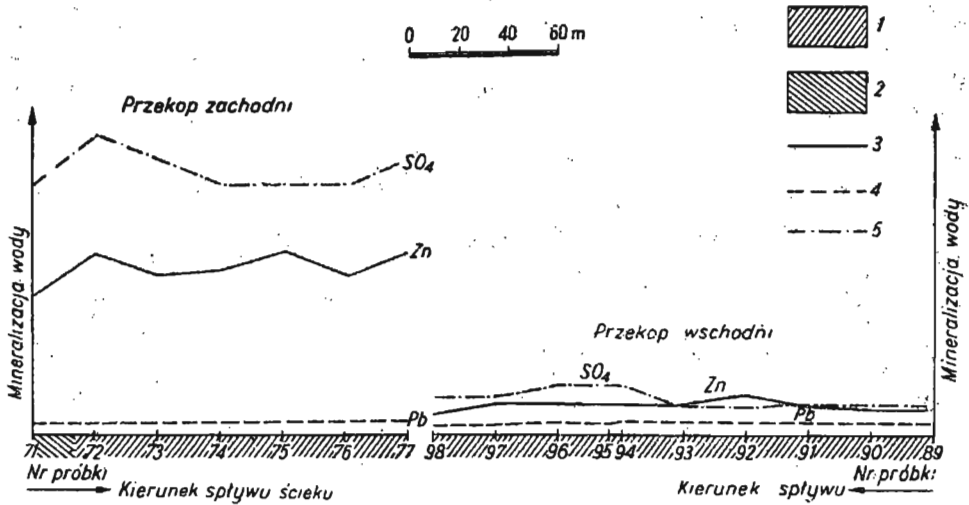


Fig. 3. Cynk, ołów i siarczany w wodzie ścieków na poziomie płytszym
Zinc, lead and sulphates in outflowing water on the shallow horizon

1 — wapienie gogolińskie; 2 — dolomity kruszczoone; 3 — 1000 ν /l Zn; 4 — 50 ν /l Pb; 5 — 10 mg/l SO_4
1 — Gogolin limestones; 2 — ore-bearing dolomites; 3 — 1000 ν Zn per liter; 4 — 50 ν Pb per liter; 5 — 10 mg SO_4 per liter

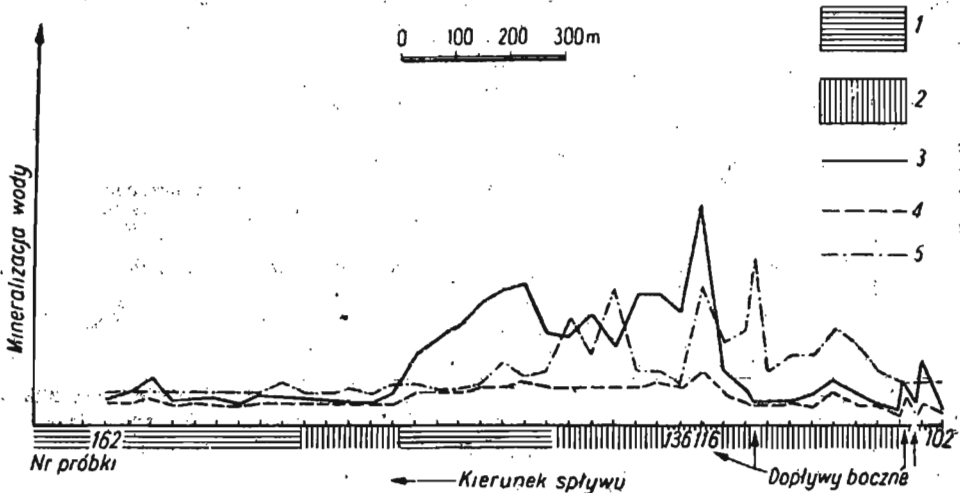


Fig. 4. Cynk, ołów i siarczany w wodzie ścieków na poziomie głębszym
Zinc, lead and sulphates in outflowing water on the deep horizon

1 — siarczki Zn, Pb; 2 — galman; 3 — 1000 ν /l Zn; 4 — 50 ν /l Pb; 5 — 10 mg/l SO_4
1 — Zn and Pb sulphates; 2 — galmei ores; 3 — 1000 ν Zn per liter; 4 — 50 ν Pb per liter; 5 — 10 mg SO_4 per liter

stwierdzono w wodach płynących po galmanach. Uderzająca jest tu zwłaszcza koncentracja ołowiu w stosunku do jego zawartości w wodach stykających się z rudami siarczkowymi. Ilość cynku prawie się nie różni od stężeń tych jonów oznaczonych w wodach płynących po sfalerycie, a to ze względu na łatwe utlenianie się siarczków cynku, o wiele szybsze od oksydacji galeny.

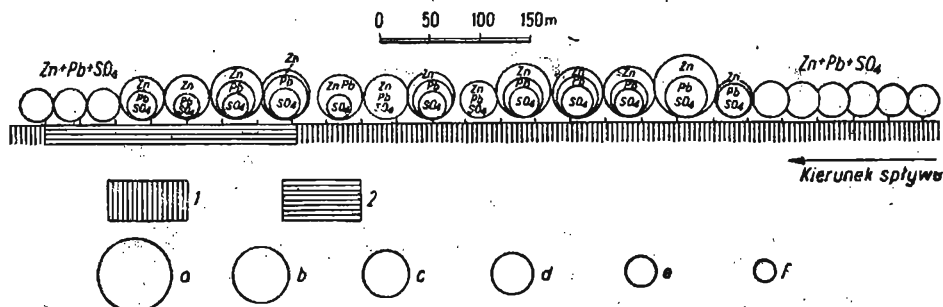


Fig. 5. Zmiany w chemizmie wody ścieków na poziomie głębszym

Changes in chemical composition of outflowing water on the deep horizon
 1 — galmanes; 2 — siarczki Zn, Pb; a — > 100 mg SO_4/l ; b — $80 \div 100$ mg SO_4/l , > 2000 γ Zn/l; c — $60 \div 80$ mg SO_4/l , $1000 \div 2000$ γ Zn/l, > 100 γ Pb/l; d — $40 \div 60$ mg SO_4/l ; $500 \div 1000$ γ Zn/l; $30 \div 100$ γ Pb/l; e — $10 \div 40$ mg SO_4/l ; $200 \div 500$ γ Zn/l, $15 \div 30$ γ Pb/l; f — < 10 mg SO_4/l , < 200 γ Zn/l, < 15 γ Pb/l
 1 — galmei ores; 2 — Zn and Pb sulphates; a — > 100 mg SO_4 per liter; b — $80 \div 100$ mg SO_4 per liter, > 2000 γ Zn per liter; c — $60 \div 80$ mg SO_4 per liter, $1000 \div 2000$ γ Zn per liter, > 100 γ Pb per liter; d — $40 \div 60$ mg SO_4 per liter, $500 \div 1000$ γ Zn per liter, $30 \div 100$ γ Pb per liter; e — $10 \div 40$ mg SO_4 per liter, $200 \div 500$ γ Zn per liter, $15 \div 30$ γ Pb per liter; f — < 10 mg SO_4 per liter, < 200 γ Zn per liter, < 15 γ Pb per liter

Różnica w rozpuszczalności związków cynku i ołowiu decyduje o przewadze zawartości cynku nad koncentracją ołowiu, którą stwierdzono we wszystkich zbadanych próbkach wód kopalnianych (ZnSO_4 rozpuszcza się w wodzie w ilości 531,2 g/l w temp. 18°C , PbSO_4 natomiast tylko 0,041 g/l w tych samych warunkach — S. S. Smirnow, 1956). Nic też dziwnego, że przejście do roztworu utlenionych związków cynku i ołowiu zachodzi łatwiej w wypadku rud tlenkowych — galmanów, niż gdy wody przepływają przez kruszce siarczkowe.

Na osobne omówienie zasługują analizy wód z chodników wodnych i sztolni. Zarówno jedne, jak i drugie stanowią sumę wód z różnych poziomów wodonośnych w dolomitach kruszczonośnych i w wapieniach retu. Na ich różny skład chemiczny będzie wywierał wpływ przede wszystkim odległość od złoża.

Chodniki wodne zbierające wody blisko złóż, jęszcze na terenie kopalni, są miejscem, gdzie zachodzi intensywnie proces utleniania zawiesiny rud siarczkowych obecnej w wodzie, co przejawia się zwiększeniem jonów metalicznych przy jednoczesnym wzroście koncentracji siarczanów. Jednak przewaga siarczanów nad cynkiem i ołowiem jest tak olbrzymia, że nie można jej usprawiedliwić tylko oksydacją sfalerytu, galeny i pirytu. Nasuwa się przypuszczenie, czy przypadkiem wody z chodników wodnych na poziomie +264 m nie kontaktują się z wodami permskimi, wzbogaconymi przypuszczalnie w CaSO_4 (w rejonie Bolesła-

wia nawiercono czerwone ility permskie z gipsami — F. Ekiert, 1951). W miarę oddalania się wód kopalnianych od strefy złożowej przy wylocie sztolni, gdzie pobrano próbki, ilość siarczanów wybitnie maleje, rośnie zawartość metali, zwłaszcza ołowiu, przy czym wody ze sztolni zachodniej zawierają go znacznie więcej niż wody ze sztolni Czartorskiej.

Zwiększenie ilości ołowiu w wodach, po przebyciu przez nie pewnej drogi sztolnią, pochodzi zapewne z oksydacji tej części rud ołowiu, która w sposób mechaniczny, wskutek ruchu wody, dostała się do niej i utworzyła zawiesinę. Sfaleryt szybko się utlenił i przeszedł do roztworu. Galena, odporna na wietrzenie, dopiero po pewnym czasie uległa wietrzeniu chemicznemu, ułatwionemu teraz przez dużą powierzchnię styku, dzięki fizycznemu jej rozdrobieniu (prawdopodobnie już w chodnikach wodnych rozpaczały się ten proces).

Większe zatem prawdopodobieństwo wykrycia jonów Pb w wodzie istnieje po dłuższym okresie działania procesów oksydacyjnych (ma to duże znaczenie dla powierzchniowych poszukiwań hydrochemicznych rud tego metalu). Domysł taki nasuwa bardzo niska zawartość ołowiu w wodach kopalnianych, płynących miejscami po galenie, gdzie kolorymetrycznie określono w nich koncentrację ołowiu na 10–12 γ /l Pb.

Twierdzenie I. I. Ginzburga, że analizy wód ujawniają sumaryczną ilość metali w nich zawartych, niezależnie od postaci w jakiej metale występują, nie ma tutaj zastosowania, ponieważ oznaczenie metali wykonano metodą kolorymetryczną (ditizonem); w tym przypadku, jak się zresztą doświadczalnie przekonano, w reakcję wchodzi tylko jony metali. W dodatku z ditizonem reagują tylko jony metali dwuwartościowe (Z. Marczenko, 1957).

Duże trudności przy interpretacji wyników analiz wód ze sztolni nastęrcza fakt, że przy wylocie sztolni, gdzie zaobserwowano wyraźny wzrost koncentracji metali ciężkich, stwierdzono niższą zawartość siarczanów niż na terenie kopalni. Gdyby zachodził tu tylko proces oksydacji siarczków, czy wymiany powstających siarczanów na węglany (co niewątpliwie ma miejsce, ponieważ wody płyną po skałach węglanowych), ilość siarczanów powinna zwiększyć się proporcjonalnie do przyrostu metali. Tymczasem zanotowano spadek siarczanów przy jednoczesnym zwiększeniu się zawartości metali w wodzie. Należy więc przypuszczać, że obok oksydacji siarczków zachodzi redukcja powstających siarczanów. Tworzący się przy oksydacji pirytu czy markasytu, między innymi, siarczan żelazawy (FeSO_4) jest silnym reduktorem w strefie utlenienia (S. S. Smirnow, 1956) i możliwe, że właśnie on wywołuje to zjawisko.

Na przykładzie wód ze sztolni i chodników wodnych omówiono zmienność składu chemicznego tych wód w zależności od odległości od ciała rudnego i szybkości utleniania kruszców cynku i ołowiu.

Osobne zagadnienie stanowią przemiany chemiczne związków metali w wodach płynących po dnie chodników w kopalni. Na ich rozwój wywiera wpływ przede wszystkim litologia podłoża i stopień utlenienia rud, a w mniejszym stopniu migracja (odległość od ciała rudnego).

W przekopie zachodnim wykonanym w dolomitach kruszczonych, na poziomie płytszym już w miejscu wypływu (z wapieni gogolińskich),

wody są silnie zmineralizowane przede wszystkim siarczanami (fig. 6). Również ilość cynku jest w nich wysoka. Koncentracja siarczanów stopniowo maleje, natomiast ilość cynku i ołowiu w całym prześledzonym strumieniu nie ulega zmianie (obserwacje wykonano na przestrzeni 145 m). Tak wysokiej koncentracji siarczanów (ponad 100 mg/l we wszystkich próbkach) nie stwierdzono w innych ściekach.

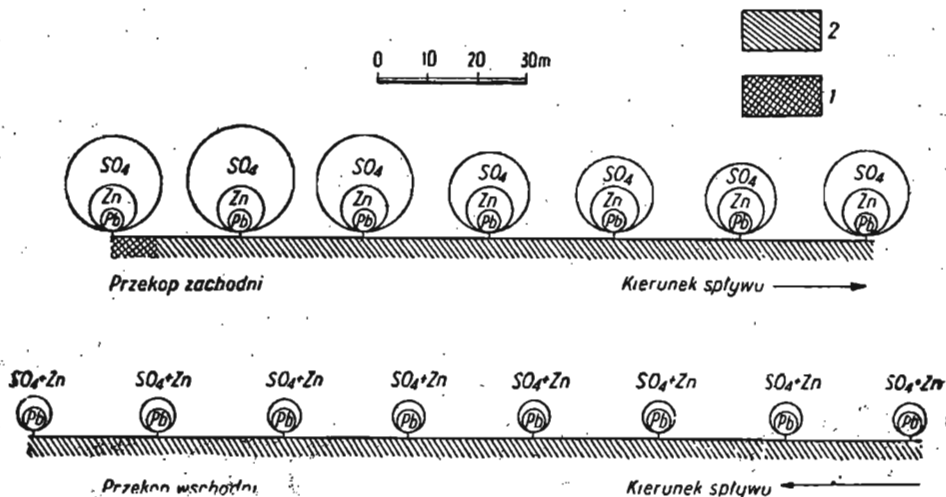


Fig. 6. Mineralizacja Zn, Pb, SO₄ w wodzie ścieków na poziomie płytszym

Zn, Pb, SO₄ mineralization in outflowing water on the shallow horizon

1 — wapień gogolińskie; 2 — dolomity kruszczoneśne

1 — Gogollin limestones; 2 — ore-bearing dolomites

Wody płynące po dnie przekopu wschodniego wśród dolomitów kruszczoneśnych z ubogą mineralizacją siarczkową, na tym samym poziomie, charakteryzuje niska zawartość siarczanów (20 mg/l SO₄), mały udział w ich mineralizacji bierze cynk (300γ/l Zn); koncentracja ołowiu jest również niewysoka (12γ/l Pb). Na odcinku długości 200 m (przy zagęszczeniu punktów obserwacji co 25 m) nie zauważono zmian ilościowych w składzie mineralnym wody (fig. 3 i 6).

W chodniku przewozowym na poziomie głębszym ściek płynie początkowo po galamanach, a następnie po dolomitach kruszczoneśnych z mineralizacją siarczkową. Pierwsze próbki pobrane w przodku cechuje podwyższona (w stosunku do innych opróbowanych ścieków) zawartość ołowiu. Uderzające jest ubóstwo siarczanów (15 mg/l SO₄), zawartość cynku też jest niższa (200γ/l Zn) niż w wodach z poziomu płytszego. Już po przebyciu mniej więcej 70 m następuje wzrost koncentracji ołowiu (20γ/l Pb). Stężenie cynku i siarczanów nie ulega jeszcze zmianie. Wskutek dalszej wędrówki wód ścieku po galamanach, w odległości 300 m od miejsca pobrania pierwszej próbki, następuje gwałtowny wzrost koncentracji ołowiu (ponad 40γ/l Pb) i cynku (ponad 1000γ/l Zn). Siarczanów jest nadal mało. Ta wysoka mineralizacja metaliczna utrzymuje się nadal, pomimo że w odległości około 800 m od miejsca wypływu ścieku zmienia się podłoże i teraz wędrówka wód odbywa się po dolomitach kruszczoneśnych z mineralizacją siarczkową.

Następnych pięć próbek wody (pobrane już poza galmanami), choć zawiera jeszcze dużo ołowiu i cynku, cechuje stopniowy spadek koncentracji tych pierwiastków w kierunku spływu ścieku.

Mniej więcej w odległości 1 km od miejsca wypływu wód ustala się ilość metali ciężkich w wodzie. Stężenie ich jonów jest prawie takie same jak w górnym odcinku ścieku ($\infty 200\gamma/l$ Zn, $25\gamma/l$ Pb — fig. 4 i 5).

Wkładka galmanów w podłożu nie wywiera wpływu w dalszym biegu strumienia na zmianę jego chemizmu przypuszczalnie dlatego, że czas oddziaływania jej na przepływającą wodę ścieku jest krótki (wkładka ma bardzo małą miąższość i ubogą mineralizację).

Ten stopniowy spadek ilości cynku i ołowiu, rozpoczynający się po wkroczeniu wód w dolomity kruszczośne z mineralizacją siarczkową każe przypuszczać, że następuje tu wytrącanie się cynku i ołowiu. Obserwowane w tej kopalni przez F. Ekierta czarne naloty na ścianach ociosów, zidentyfikowane jako wtórna galena (F. Ekiert, 1951), przemawiają na korzyść tego domysłu. Oczywiście reakcją taką warunkuje odpowiednie pH, co mogło być tutaj spełnione, dzięki zmianie litologii podłoża.

Dłuższa wędrówka wód omawianym chodnikiem, teraz już wyłącznie po dolomitach z rudami siarczkowymi, pozwala prawdopodobnie na utlenienie i przejście do wody zawiesiny kruszczowej Zn i Pb, wymytej mechanicznie z podłoża ruchem wody, bo w próbce pobranej w odległości około 300 m od ostatniego punktu obserwacji zanotowano zwiększoną zawartość jonów tych metali. Wynosiła ona $620\gamma/l$ Zn i $50\gamma/l$ Pb, podczas gdy w próbkach poprzednich była znacznie niższa (około $200\gamma/l$ Zn i około $25\gamma/l$ Pb).

Zmienność sezonowa chemizmu wód kopalnianych, o której decyduje przede wszystkim intensywność opadów atmosferycznych, była obserwowana na próbkach wód pobranych pięciokrotnie z tych samych miejsc w kopalni, w odstępie czasu mniej więcej jednego miesiąca. Były to wody wypływające ze szczelin w przodkach górniczych i z ociosów chodników przewozowych. Pierwsze próbki pobrano w czasie ulewnych deszczów (czerwiec). Cechuje je bardzo niska zawartość ołowiu ($12\gamma/l$ Pb) siarczanów, duża ilość cynku (od 200 do $1000\gamma/l$ Zn) oraz niskie pH 6÷6,5.

Długotrwałe opady przy małej ich intensywności (lipiec) obniżyły zawartość ołowiu w wodach kopalnianych. W kilku przypadkach zauważono też mniej cynku. Zmiany pH zaszyły na małą skalę. W jednych próbkach nastąpiło obniżenie kwasowości, w innych podwyższenie (średnio o 0,2), w kilku nie zauważono różnic w stężeniu jonów wodorowych. Również nieciekawie wypadły obserwacje zawartości siarczanów. Różnice zarówno dodatnie, jak i ujemne zaszyły na małą skalę.

W ciągu następnych miesięcy (sierpień, wrzesień i październik) pogoda była ustalona. Na mineralizacji wód kopalnianych odbiło się to w sposób widoczny. Nastąpił duży wzrost stężenia jonów siarczanowych i ołowiowych we wszystkich zbadanych próbkach. Ciekawe jest, że cynku przybyło tam, gdzie ilość ołowiu prawie nie zmieniła się. Wybitnej anomalii ołowiowej w danej próbce towarzyszy przeważnie spadek koncentracji cynku.

WNIOSKI

Przestudiowanie chemizmu wód kopalnianych pozwoliło na wyciągnięcie następujących wniosków:

1. Wody kopalniane w kopalni „Bolesław“ są zmineralizowane w różnym stopniu związkami cynku i ołowiu, co wiąże się ściśle ze stopniem utlenienia występujących tu rud siarczkowych, a nie z intensywnością okruszczenia dolomitów kruszonośnych, w których wody te krążą (najwyższe koncentracje metali oznaczono w wodach płynących po galmanach). Zatem zastosowana metoda hydrochemiczna w kopalni nie może być przydatna dla wyznaczania kierunków eksploatacji.

2. Wzrost koncentracji ołowiu w wodach ze sztolni w stosunku do jego zawartości w wodach w kopalni przemawia za tym, że metodą kolorymetryczną przy użyciu ditazonu wykrywa się jedynie tę część ołowiu i cynku, która ma postać jonową w roztworze. Byłyby to więc rozpuszczalne związki Zn i Pb powstałe dzięki oksydacji galeny i sfalerytu oraz reakcji wymiennych ze skałami węglanowymi. Jeśli w wodach kopalnianych w kopalni stwierdzona kolorymetrycznie ilość ołowiu była znacznie niższa niż po przebyciu przez te wody długiej sztolni, u której wylotu oznaczono wysokie stężenie jonów Pb, to niewątpliwie ta różnica czasu pozwoliła na oksydację zawiesziny galenowej obecnej w wodzie, dzięki mechanicznemu wypłukaniu rudy ołowiu przez płynącą po niej wodę.

3. Stwierdzona wysoka koncentracja jonów siarczanowych w wodach kopalnianych ma swoje źródło nie tylko w oksydacji rud siarczkowych, na co wskazuje brak proporcji pomiędzy jonami obecnych w wodzie metali a siarczanami, lecz także różnice w koncentracji siarczanów w różnych częściach kopalni. O ile wartość do 50 mg/l SO_4 można przypisać rozkładowi siarczków (uwzględniając również oksydację pirytu i markasytu), to anomalne zawartości, uwidocznione zwłaszcza w wodach przekopu zachodniego z poziomu płytszego, muszą mieć inną jeszcze przyczynę. Przypuszczam, że źródłem tych jonów są wody permskie, infiltrujące w skały triasowe, przy czym drogami kontaktowania się tych wód z horyzontem wód wapienia muszlowego są spękania tektoniczne. Nawiercone w okolicy Bolesławia czerwone iły permskie z gipsem można uznać za dostawcę siarczanów wodom permskim. Należałoby tu przyjąć wędrowkę ascenzyjną wód permskich, a nie descenzję wód triasowych.

Fakt, że w wodach wypływających z wapieni gogolińskich oznaczono najwyższe koncentracje siarczanów wskazuje, że właśnie w nich odbywa się mieszanie tych wód. Również anomalie siarczanowe w wodach z chodników wodnych, które nie sposób uznać tylko za produkty utlenienia siarczków metali, wskazują na kontakt w tej części kopalni z wódami permskimi.

4. Intensywne opady atmosferyczne powodują obniżenie mineralizacji wód kopalnianych. Ma tu miejsce po prostu rozcieńczenie zmineralizowanych wód kopalnianych wodami atmosferycznymi.

PIŚMIENNICTWO

- CZARNOCKI S. (1935) — Polskie Zagłębie Węglowe w świetle badań geologicznych ostatnich lat dwudziestu (1914—1934). Mapa szczegół. pol. Zagł. Węgl., z. 1. Państw. Inst. Geol. Warszawa.
- EKIERT F. (1951) — Praca dyplomowa (arch. Zakł. Złóż Rud Metali Nieżelaznych IG w Warszawie).
- EKIERT F. (1957a) — Główne wytyczne do poszukiwań złóż cynkowo-olowiowych na terenie Górnego Śląska. Prz. geol., 5, p. 550—552, nr 12. Warszawa.
- EKIERT F. (1957b) — Geneza śląskich złóż cynkowo-olowiowych. Prz. geol., 5, p. 322—325, nr 7. Warszawa.
- EKIERT F. (1957c) — Warunki geologiczne występowania skał magmowych w Mrzygłodzie w okolicy Zawiercia. Kwart. geol., 1, p. 106—112, nr 1. Warszawa.
- ГИНЗБУРГ И. И. (1957) — Опыт разработки теоретических основ геохимических методов поисков руд цветных и редких металлов. Госгеолтехиздат. Москва.
- GRUSZCZYK H. (1956) — O wykształceniu i genezie śląsko-krakowskich złóż cynkowo-olowiowych. Wyd. Geol. Warszawa.
- HEGEMANN F. (1960) — Über extrusiv-sedimentäre Erzlagerstätten der Ostalpen. II. Blei-zinkerzlagertstätten. Zs. Erzbau Metallhüttenwesen, 13, p. 79—84, nr 2, p. 122—127, nr 3.
- HARAŃCZYK C. (1960) — Mineralogia i geochemia kruszców śląsko-krakowskich złóż rud cynku i ołowiu (praca doktorska). Bibl. AGH. Kraków.
- HUFF L. C. (1948) — A sensitive field test for heavy metals in water. Econ. Geol., 43, No. 8, p. 675—684. New Haven.
- KRAJEWSKI R. (1950) — Geologia złóż surowców mineralnych Polski. Surowce metaliczne. Biul. Inst. Geol., 28. Warszawa.
- MARCZENKO Z. (1957) — Ditizon — podstawowy czynnik organiczny w analizie śladowej metali. Chem. anal., 2, z. 5, p. 393—411. Warszawa.
- SMIRNOW S. S. (1956) — Strefa utlenienia złóż siarczkowych. Wyd. Geol. Warszawa.
- STRUSZYŃSKI M. (1954) — Analiza ilościowa i techniczna. Państw. Wyd. Nauk. Warszawa.
- ZNOSKO J. (1953) — Budowa geologiczna okolic Będowa i Niegowonic koło Olkusza. Biul. Inst. Geol., 74, p. 60. Warszawa.
- ZUKOWSKI W. (1946) — Kilka wiadomości i danych odnośnie dobywania kruszców ołowiu i cynku w dawnych kopalniach olkuskich. Prz. gór., 2, nr 2, p. 127—137. Katowice.
- ZUKOWSKI W. (1947) — Kruszcze cynku i ołowiu w okolicy Sławkowa i Żurady. Prz. gór., 3, nr 12, p. 927—940. Katowice.

Ядвига СЕРАФИН

ПРОБЛЕМЫ МЕТАЛЛОНОСНОСТИ ГЛУБИННЫХ ВОД РАЙОНА БОЛЕСЛАВЯ

Резюме

В летний период 1960 г. были проведены гидрогеологические наблюдения циркуляционных рудничных вод в триасовых образованиях свинцово-цинкового рудника „Болеслав” в Силезско-Краковском районе.

Исследования производились по двум аспектам: сезонного изменения химизма вод, обусловленного, прежде всего, интенсивностью атмосферных осадков и химического обмена, вызванного литологией основания стока, миграционными способностями цинка и свинца, изменением pH и т. п.

С этой целью были выполнены ежемесячные (в течение пяти месяцев) анализы проб трещинных вод и в течение одного дня-проб отобранных из стоков. Ионы Zn, Pb определены калориметрическим методом Л. Ц. Граффа, сульфаты — методом Винклера, pH — с помощью универсальной индикаторной бумаги.

Установлено, что рудничные воды в разной степени минерализованы соединениями цинка и свинца, что тесно связано с далеко продвинутым окислением распространенных здесь сульфидных руд, а не с интенсивностью оруденения рудовосных доломитов, по которым эти воды циркулируют (наивысшие концентрации металлов установлены в водах текущих по галмезиновым рудам).

Автор предполагает, что повышение концентрации свинца в водах из штольни по отношению к его содержанию в водах на территории рудника указывает на то, что колориметрическим методом с применением дитизона обнаруживается только эта часть свинца и цинка, которая в растворе содержится в виде ионов; значит это были бы растворимые соединения цинка и свинца, образовавшиеся в результате окисления галенита и сфалерита, а также реакция обмена с окружающими породами (карбонатными отложениями).

Если количество свинца в воде рудника было значительно меньше, чем после проходки этими водами длинной штольни, у устья которой установлены высокие концентрации ионов Pb, тогда несомненно в эту разницу времени произошло окисление современной галенитовой суспензии в воде благодаря механическому растиранию свинцовой руды текущей по нее водой.

Установленная высокая концентрация сульфатных ионов в рудничных водах является результатом не только окисления сульфидных руд, на что указывает: отсутствие равенства между ионами присутствующими в воде металлов и сульфатами, но и расхождения в концентрации сульфатов в различных участках рудника. Поскольку содержание до 50 мг/л SO_4 можно приурочить разложению сульфидов (учитывая также окисление пирита и марказита), тогда аномальные содержания проявляющиеся особенно в водах западного кварцлага вызваны несомненно еще другими причинами. Возможно, что источником этих ионов являются пермские воды проникающие в триасовые породы, причем сообщаются с горизонтом вод раковинного известняка по тектоническим трещинам. Встреченные в этом районе буровыми скважинами пермские красные глины с гипсом являются, по всей вероятности, поставщиком сульфатов для пермских вод.

Факт установления в водах вытекающих из гоголинских известняков самых больших концентрации сульфатов указывает на то, что именно в них происходит смешивание этих вод.

Jadwiga SERAFIN

PROBLEMS OF METALLCARRING OF DEEP WATRES IN BOLESŁAW REGION

Summary

In the summer season of 1960 the author undertook, in the „Bolesław“ mine, hydrochemical observations with regard to the composition of mine waters circulating in the Triassic deposits of mines exploiting zinc and lead ores in the Silesia-Cracow area.

These investigations were made from two points of view: as to the seasonal variations in the chemical composition of mine waters mainly induced by changes in intensity of atmospheric precipitation, and as regards chemical changes to be ascribed to the lithology of the bedrock of drainage, to the capacity of migration of Zn and Pb, to changes in the pH value, etc.

In her observations the author made analyses of samples of fissure waters for a period of 5 months each month and, on the same days, analyses of the outflowing water. In these tests she determined the Zn and Pb ions by L. C. Huff's colourimetric method, the sulphates by the Winkler method, and the pH values by means of universal index paper.

The analyses show the mine waters to be mineralized by Zn and Pb compounds to a diverse degree. This feature is closely connected with the far advanced oxidation of the sulphide ores appearing here, and not caused by the intensity of mineralization of the ore-bearing dolomites in which these waters circulate, — as shown by the fact that the highest metal ore concentration was found in the waters flowing on galeme deposits.

In the author's opinion the higher lead concentration established in water from mine drifts, compared with the lead content found in surface waters of the mine, seems to indicate that, because of the use of dilution, the colourimetric method discloses merely this part of lead and zinc which is contained within the solution in ion form. Hence this would comprise the soluble Zn and Pb compounds produced by oxidation of galena and sphalerite and by exchange reactions with the surrounding carbonate rocks.

In instances where the lead content proved to be considerably lower in the mine waters than after the waters had passed a long drift at the outlet of which a high concentration of Pb ions was determined, this time difference undoubtedly made possible oxidation of the galena suspension carried by the water and produced by mechanical attrition of the lead ore by water flowing over its surface.

The high concentration of sulphate ions in the mine waters is probably derived not only from oxidation of sulphide ores, as shown by the disproportion between the metal ions determined in the water and the sulphates, and the differences in sulphate concentration established in different parts of the mine. Whereas a content up to 50 mg SO_4 per liter may be ascribed to sulphide decomposition (taking also into account oxidation of pyrite and marcasite), any abnormal metal content, as mainly disclosed in water from the western cross-cut, must be due to some further cause. It seems possible that the source of these ions are Permian waters infiltrating into the Triassic rocks, and that these waters are contacting the water horizon of the Muschelkalk along tectonic fissures. The red Permian clays reached by bore-holes in this region are presumably the source of sulphates occurring in the Permian waters.

Since it is the waters flowing from the Gogolin limestones in which the highest sulphate concentration has been determined, this seems to indicate that within these rocks mixing of these waters takes place.