



Agata KASPRZAK*, Kamil JUŚKO*, Jacek MOTYKA**

Zmienność jonu chlorkowego i siarczanowego w Wiśle między zbiornikiem Goczałkowickim a ujściem Skawy

Streszczenie: Początki górnictwa węgla kamiennego w regionie górnej Wisły sięgają XVI w., natomiast wydobycie na skalę przemysłową rozpoczęło się w drugiej połowie XVIII wieku. Rozwój technik i technologii górniczych umożliwił eksploatację coraz głębszych pokładów węgla kamiennego, co jest związane z koniecznością odprowadzania coraz bardziej zmineralizowanych wód kopalnianych do cieków powierzchniowych. Skutkuje to bardzo wysoką wartością zasolenia wody w miejscu ich zrzutu. Badania stopnia zasolenia Wisły są prowadzone przez wielu badaczy już od lat 70. XIX wieku. W artykule zaprezentowano wyniki badań dotyczących zawartości jonu chlorkowego i siarczanowego w Wiśle na odcinku od zbiornika Goczałkowickiego do ujścia Skawy. Podczas badań przeprowadzonych w latach 2013–2015 pobrano próbki wody z Wisły oraz jej dopływów. W Laboratorium Hydrogeochemicznym AGH oznaczono zawartość jonu chlorkowego i siarczanowego. W sierpniu 2015 roku, w trakcie długotrwałych niskich stanów wody w ciekach opróbowano cały badany odcinek Wisły w ciągu jednego dnia. Umożliwiło to pokazanie, jakie konsekwencje w trakcie skrajnie niekorzystnych warunków atmosferycznych niesie za sobą zrzut zasolonych wód kopalnianych. Dodatkowo na podstawie uzyskanych wyników laboratoryjnych oceniono zmienność zasolenia w wybranych punktach reprezentatywnych na przestrzeni 3 lat. Otrzymane wyniki wykazały wysoką zmienność tych jonów na krótkim odcinku biegu rzeki Wisły. Ich zawartość w Wiśle a zarazem zmienność zależą ściśle od ładunku soli w zrzucanych wodach kopalnianych oraz od przepływu, a także od ilości oraz jakości wód pochodzących z dopływów rzeki Wisły.

Słowa kluczowe: słone wody kopalniane, zasolenie Wisły, jon chlorkowy, jon siarczanowy (VI)

Changes of chloride and sulfates concentration in the Vistula river from the Goczałkowice reservoir to the Skawa river

Abstract: The beginnings of coal mining in the Upper Vistula River region date back to the 16th century, however the exploitation on an industrial scale started in the second half of the 18th century. The development of mining techniques and technologies allowed for the exploitation of the deeper coal seams, which resulted in the necessity of discharging more mineralized mine water into the rivers and streams. This led to a high salinity level in the place where the mine water are discharged. Research on the Vistula river salinity level has been conducted by

* Mgr inż., ** Prof. dr hab. inż. AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków; e-mail: agatakasprzak@gmail.com

many scientists already since the 1870s. The article presents the results of the research regarding the content of chloride and sulfate ions in the Vistula river between the Goczałkowice reservoir and the estuary of the Skawa river. During the research period (2013–2015), samples from the Vistula river and its tributaries were collected. The concentration of the chloride and sulfate ions was measured in the AGH hydrogeochemical laboratory. In August 2015, when the continuous, long term low water levels were observed, the entire part of the Vistula river was sampled during one day. This allowed the kind of consequences that can be expected from the discharge of mine water in the extremely unfavorable atmospheric conditions to be shown. Furthermore, on the basis of received laboratory results, the variability of salinity levels in the chosen representative points during the period of 3 years was evaluated. The results showed high variability of the ions concentration on the short section of the Vistula river. The water salinity rate depended on the water flow in the Vistula river, the salinity of the discharged mine water and on the water quality in the Vistula tributaries.

Keywords: saline mine water discharge, salinity of Vistula river, chloride and sulfates concentration

Wprowadzenie

Omawiany odcinek rzeki Wisły od Zbiornika Goczałkowickiego po ujście Skawy znajduje się w regionie wodnym Małej Wisły i Górnej Wisły. Od lat 30. ubiegłego wieku odnotowano systematyczny wzrost zasolenia wód wiślanych. Naturalne wody o typie wodorowęglanowo-wapniowym, w wyniku oddziaływania antropopresji związanej z górnictwem węgla kamiennego w południowej części Górnego Śląska, zostały przekształcone w wody, w których dominowały jony chlorkowe, siarczanowe, sodowe i potasowe (Kulakowski 1994). W latach 2013–2015 poddano badaniom próbki wody z rzeki Wisły pobrane na odcinku od Zbiornika Goczałkowickiego do ujścia Skawy. W laboratorium hydrogeochemicznym AGH oznaczono zawartość stężenia jonu chlorkowego i siarczanowego oraz zbadano ich zmienność. W niniejszym artykule przedstawiono wyniki prac badawczych.

1. Źródła zasolenia

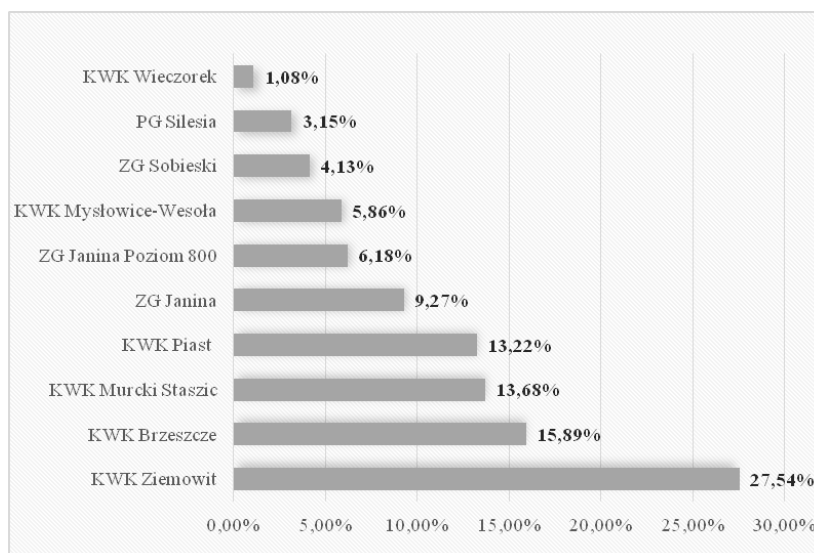
Historia górnictwa węgla kamiennego w obszarze badań sięga XVI wieku (Jaros 1975). Jednak dopiero w drugiej połowie XVIII wieku nastąpił intensywny rozwój działalności eksploatacyjnej na Górnym Śląsku i w zagłębiu Dąbrowskim, kiedy sięgnięto po głębiej zalegające pokłady węgla. Odpompowywane wody dołowe były bezpośrednio lub pośrednio zrzucane do rzeki Wisły, co spowodowało pogorszenie jakości wód w jej górnym biegu. Wraz z coraz głębszą eksploatacją zwiększała się mineralizacja odpompowywanych wód dołowych. Ich ogólna mineralizacja mieści się obecnie w przedziale od kilku do 100 g/dm³ (Rózkowski i Rózkowski 1994). Badania wody wiślanej pobranej przed ujściem Rudawy były prowadzone w Krakowie przez Karola Olszewskiego już w 1871 roku. Stwierdził on wtedy, że jest ona bardzo czysta ze względu na niewielką ilość substancji rozpuszczonych (Olszewski 1871). Pozwoliło to na stwierdzenie, że w tych czasach wpływ antropopresji, a w tym działalności górniczej na skład chemiczny wody w Wiśle był praktycznie niezauważalny (Kulakowski 1994). Cytowany autor stwierdza również, że w latach 30. XX wieku zawartość chlorków w Wiśle było w 90% spowodowane antropopresją, a stężenia siarczanów w 80% (Kulakowski 1994). Za ten stan rzeczy na analizowanym obszarze w głównej mierze odpowiadają zrzuty silnie zasolonych wód kopalnianych do Wisły bądź też jej dopływów, w których stężenia jonu chlorkowego osiągały pod koniec lat 70. XX wieku nawet 30g/dm³ (Gajowiec i Rózkowski

1988). W roku 1994 do zlewni rzeki Wisły wody kopalniane odprowadzane były przez 32 zakłady górnicze (Gruszczynski i in. 2014). Po pierwszych działaniach restrukturyzacyjnych liczba ta zmalała w roku 2005 do 14 kopalń (Maksymiak-Lach i in. 2006). Po kolejnych etapach restrukturyzacji, za bezpośredni lub pośredni zrzut zasolonych wód dołowych do Wisły w obszarze będącym przedmiotem badań odpowiedzialnych jest 9 kopalń (tab. 1), a ich procentowy udział w sumarycznym zrzucie przedstawiono na rysunku 1 (Stowarzyszenie naukowe im. St. Staszica 2015).

TABELA 1. Wykaz zakładów górniczych odprowadzających wody kopalniane wraz z miejscem zrzutu (Maksymiak-Lach i in. 2006)

TABLE 1. Mining plants which discharge saline mine water with the place of discharge (Maksymiak-Lach i in. 2006)

Zakład Przemysłowy	Miejsce Zrzutu
ZG Janina	Potok Gromiecki, Wisła
KWK Brzeszcze	Wisła
KWK Ziemowit	Potok Goławiecki
KWK Piast	Gostynia
PG Silesia	Wisła
ZG Sobieski	Przemsza
KWK Mysłowice-Wesoła	Mleczna/Gostynia
KWK Murcki-Staszic	Bolina Zach.
KWK Wieczorek	Bolina Pld.I



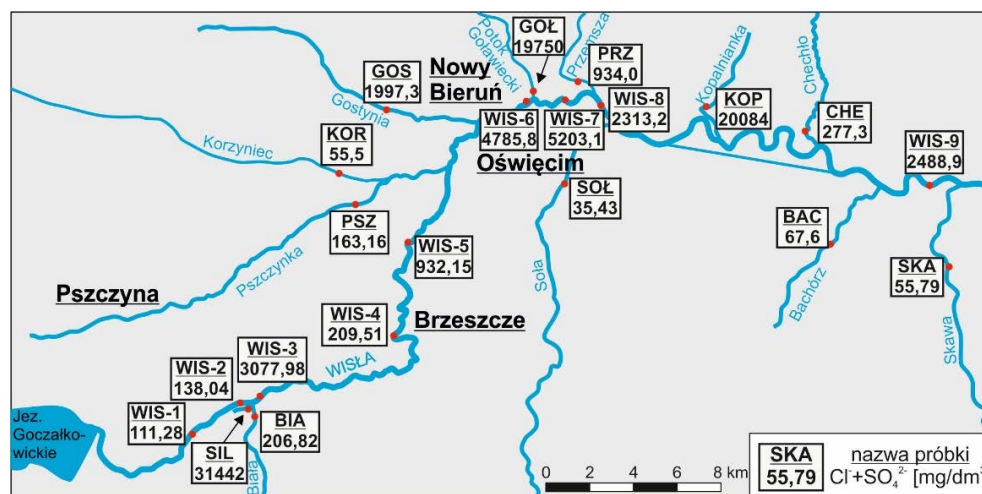
Rys. 1. Procentowy udział zakładów górniczych w odprowadzaniu wód dołowych do Wisły (Stowarzyszenie naukowe im. St. Staszica 2015)

Fig. 1. Percentage of mining plants, which discharge saline mine water into the Vistula river (Stowarzyszenie naukowe im. St. Staszica 2015)

Zakłady górnicze odprowadzające wody kopalniane zobowiązane są do spełnienia celów środowiskowych określonych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 18 XI 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego ([Rozporządzenie MŚ 2014](#)). Ilość i stopień zasolenia wód dołowych, jakie można zrzucić do cieku powierzchniowego, określana jest decyzją wojewody w pozwoleniach wodnoprawnych.

2. Metodyka badań

Badania stanu chemicznego wód Wisły wraz z dopływami od Jeziora Goczałkowickiego do ujścia Skawy prowadzone były przez autorów od 2013 roku, średnio dwa razy w roku. Pobory jednej serii próbek odbywały się w przeciągu kilku dni. Pod koniec sierpnia 2015 roku pobrano w ciągu jednego dnia próbki wody ze wszystkich ustalonych punktów obserwacyjnych. Był to okres wielomiesięcznej suszy panującej wówczas w całej Europie. Lokalizację poboru próbek z Wisły i jej dopływów przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Lokalizacja punktów opróbowania wraz z zawartością sumy jonów siarczanowych i chlorkowych w 2015 roku

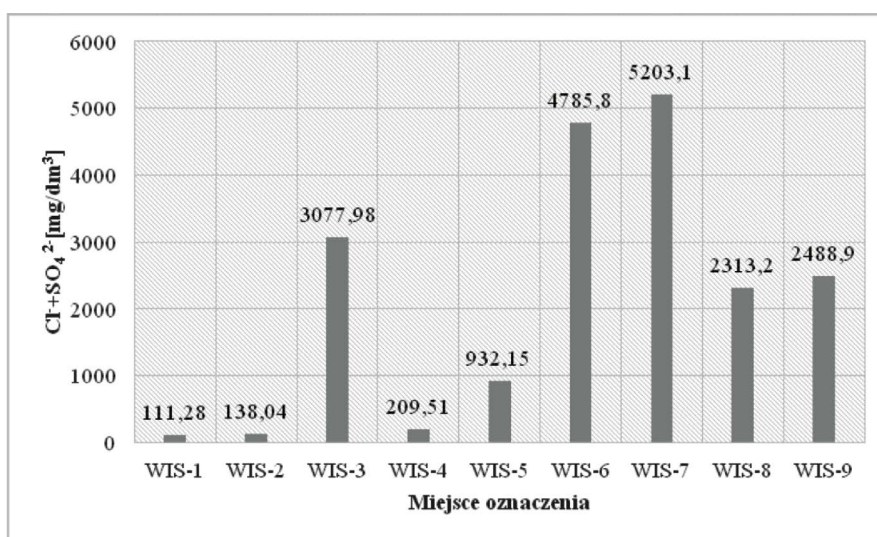
Fig. 2. Location of sampling points and concentrations of the sum of chloride and sulphate ions in 2015

Analizy próbek wody wykonano w laboratorium Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej AGH. Przy użyciu spektrometru emisyjnego z plazmą wzbudzaną indukcyjnie ICP OES Optima 7300DV oznaczono stężenie siarczanów (SO_4^{2-}), natomiast stężenie jonu chlorkowego (Cl^-) oznaczono metodą argentometryczną ([PN-ISO 9297:1994](#)).

3. Zasolenie Wisły i jej dopływów w 2015 r.

Próbki wody do oceny zmienności zasolenia Wisły od Jeziora Goczałkowickiego do ujścia Skawy zostały pobrane 27 sierpnia 2015 roku. Był to okres kilkumiesięcznej suszy. Tego dnia odczytano natężenie przepływu wody w Wiśle w stacji wodowskazowej Nowy Bieruń w wysokości $5,4 \text{ m}^3/\text{s}$, gdzie SSQ – przepływ średni ze średnich rocznych przepływów dla tej stacji wynosi $21 \text{ m}^3/\text{s}$ (www.pogodynka.pl). Tak skrajne warunki hydrologiczne umożliwiły obserwację konsekwencji zrzutów wód kopalnianych w wyjątkowo niekorzystnym okresie bardzo niskich stanów wód w ciekach powierzchniowych, a przede wszystkim w Wiśle.

Stężenia jonu chlorkowego i siarczanowego w poszczególnych punktach, charakteryzowały się dużą zmiennością. Począwszy od Jeziora Goczałkowickiego w punktach WIS-1 i WIS-2 zaobserwowano niewielkie zasolenie, suma jonu chlorkowego i siarczanowego wynosiła tu odpowiednio $111,28$ i $138,04 \text{ mg/dm}^3$, jednak tuż po zrzucie wód kopalnianych z PG Silesia (są to wody o bardzo wysokim stopniu zasolenia) stężenie tych jonów gwałtownie wzrosło do wartości $3077,98 \text{ mg/dm}^3$ (rys. 3). Następnie w wyniku drenującego charakteru rzeki oraz lokalnych dopływów, wody Wisły uległy samooczyszczeniu, stężenia Cl^- i SO_4^{2-} spadły do wartości $209,51 \text{ mg/dm}^3$, po czym ponownie gwałtownie wzrosły w wyniku wielu dopływów zanieczyszczonych zasolonymi wodami dołowymi (rys. 2). Ostatecznie w punkcie WIS-9 odnotowano stężenia sumy jonu chlorkowego i siarczanowego w wysokości 2489 mg/dm^3 .



Rys. 3. Stężenia jonu chlorkowego i siarczanowego w kolejnych punktach monitoringowych Wisły w sierpniu 2015 r.

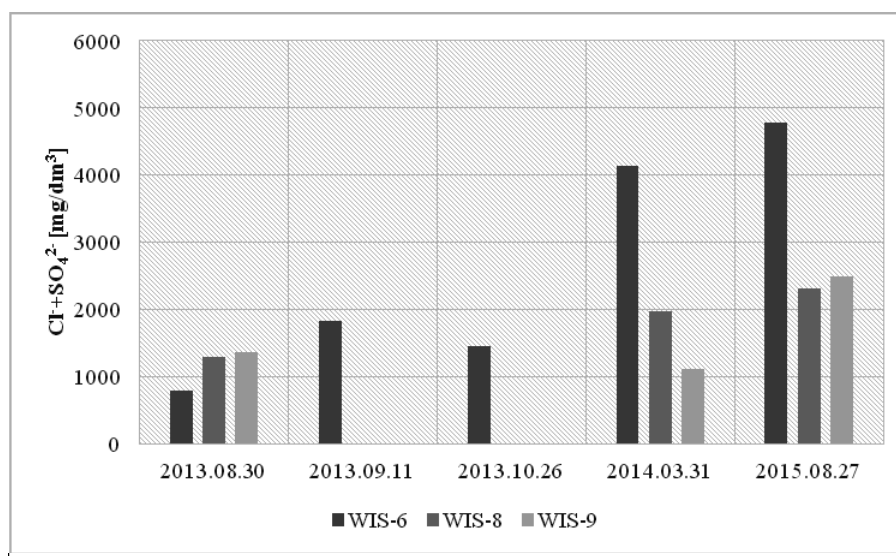
Fig. 3. Chloride and sulphate concentrations in sampling points in the Vistula river in August 2015

Wysokość zasolenia wód Wisły w 2015 roku była najwyższa jaką odnotowano w ciągu trzech lat obserwacji, co związane jest z wyjątkowo niskim przepływem wód, a przy tym ograniczoną pojemnością zbiorników retencyjno-dozujących poszczególnych kopalń.

W przypadku długotrwałej suszy i obniżenia przepływu wód w ciekach powierzchniowych, mimo wszystko zbiorniki muszą być częściowo opróżnione, niezależnie od dozwolonego stężenia sumy jonów chlorkowych i siarczanowych w punkcie kontrolnym. Jednak zazwyczaj są to jednorazowe zrzuty słonych wód zgromadzonych w zbiornikach.

4. Zmienność zasolenia w określonym punkcie

Do oceny zmienności zasolenia Wisły w określonych miejscach monitoringowych wytypowano trzy punkty, w których powtórzenie poboru próbek wody do analizy fizykochemicznej w przeciągu trzech lat były najczęstsze (WIS-6, WIS-8, WIS-9). Na wykresie przedstawiono stężenia sumy jonów chlorkowych i siarczanowych w próbkach wody pobranych ww. punktach w różnych odstępach czasu od 2013 do 2015 roku (rys. 4). Liczba analiz dla konkretnego punktu wynosi od 3 do 5.



Rys. 4. Stężenia jonu chlorkowego i siarczanowego w wybranych punktach w latach 2013–2015

Fig. 4. Chloride and sulphate concentration in selected sampling points in 2013–2015

Punkt WIS-6 zlokalizowany jest za większością dopływów wód kopalnianych tuż przed dopływem Soły. Przeprowadzone analizy wskazują na wysoki rozrzut stężeń jonu chlorkowego i siarczanowego w poszczególnych dniach opróbowania, wahające się od 799 mg/dm³ do nawet 4786 mg/dm³. Wartości te są zależne od intensywności zrzutów i ładunku zasolenia wód kopalnianych oraz od wielkości przepływu wód Wisły.

Na uwagę również zasługują punkty WIS-8 i WIS-9, w których dwukrotnie obserwowano zbliżone stężenie jonu chlorkowego i siarczanowego, natomiast 31.03.2014 r. odnotowano znacznie niższe stężenia tych jonów w punkcie WIS-9, co może świadczyć o zmniejszonym zrzucie wód kopalnianych z ZGE Janina oraz większym udziale rzek Chechło i Bachórz w rozcieńczaniu wód Górnej Wisły.

Wnioski

Stopień zasolenia wód wiślanych jest tematem badań od kilkudziesięciu lat. W związku z wprowadzeniem bardziej restrykcyjnego prawa dotyczącego zrzutu wód kopalnianych, z restrukturyzacją kopalń węgla kamiennego oraz budową zbiorników retencyjno-dożujących, obserwuje się znaczącą poprawę jakości wody Wisły w punktach kontrolnych. Niemniej jednak często w wyniku pojawienia się skrajnych warunków hydrologicznych spowodowanych choćby wystąpieniem długookresowej suszy, dochodzi do znacznych przekroczeń dopuszczalnych wartości zasolenia w Wiśle.

Obserwacje zasolenia wód wiślanych bezpośrednio w okolicach górnośląskich kopalń węgla kamiennego wskazują jednoznacznie na problem, przed jakim stają zakłady górnicze w obliczu występowania niskich przepływów wód. W związku z ograniczoną pojemnością zbiorników retencyjno-dożujących, mimo długoterminowych niskich stanów wód w ciekach powierzchniowych, kopalnie muszą częściowo upuszczać zgromadzone, wysoko zasolone wody kopalniane. Gdy kilka kopalń dokona równoczesnego zrzutu wód dołowych, dochodzi do bardzo wysokich skoków zasolenia odbiornika.

Jedynym skutecznym sposobem na walkę ze skrajnymi wahaniami stężeń jonu chlorkowego i siarczanowego, wydaje się być zastosowanie zintegrowanego systemu monitorowania i dozowania wód kopalnianych do rzeki (Gruszczyński i in. 2014). Metoda ta zakłada współdziałanie wszystkich kopalń i obejmuje moduł monitorujący oraz moduł dozujący. Moduł monitorujący pozwalałby na śledzenie jakości wód oraz wielkości przepływów w ciekach powierzchniowych, natomiast moduł decyzyjny odpowiadałby za ilość i miejsce zrzutu wód kopalnianych. Zastosowanie tej metody pozwoliłoby na ustabilizowanie stopnia zasolenia Wisły oraz osiągnięcia dopuszczalnego stężenia jonu chlorkowego i siarczanowego w wodzie.

Literatura

- Gajowiec, B. i Rózkowski, J. 1988. Charakterystyka stopnia zasolenia wód zlewni górnej Wisły. *Kwart. Geol.* 32, 3–4, s. 715–728.
- Gruszczyński i in. 2014 – Gruszczyński, S., Motyka, J., Mikołajczak, J. i Kasprzak, A. 2014. Potrzeba wdrożenia zintegrowanego systemu monitorowania i dozowania wód kopalnianych do rzeki Wisły. *Przegląd Górniczy* 8, s. 142–149.
- Jaros, J. 1975. *Zarys dziejów górnictwa węglowego*. PWN, Warszawa-Kraków.
- Kułakowski, P. 1994. Skład jonowy Wisły w Krakowie w ciągu ostatnich 120 lat. Zasolenie rzeki Wisły. *Mat. Symp.*, Kraków, s. 84–87.
- Maksymiak-Lach i in. 2006 – Maksymiak-Lach, H., Lach, R. i Caruk, M. 2006. Wpływ restrukturyzacji górnictwa węgla kamiennego na zasolenie wód powierzchniowych zlewni górnej Wisły. *Prace Naukowe GIG* nr 2, s. 91–106.
- Rózkowski, A. i Rózkowski, J. 1994. Pochodzenie zasolenia wód górnej Wisły. Zasolenie rzeki Wisły. *Mat. Symp.*, Kraków, s. 33–37.
- Olszewski, K. 1871. *Rozbiór chemiczny wód studziennych i rzecznych krakowskich*. Wyd. UJ, 36.
- Stowarzyszenie naukowe im. St. Staszica 2015 – Opracowanie dotyczące oddziaływania skumulowanego, prognozowanego zrzutu wód kopalnianych z ZG „Janina” oraz z projektowanej kopalni „Przeciszów” na wody odbiornika – rzeki Wisły, z uwzględnieniem zrzutów wód powyżej ujścia potoku Gromieckiego – Stowarzyszenie naukowe im. Stanisława Staszica, Kraków.
- PN-ISO 9297:1994 Jakość wody – Oznaczanie chlorków – Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (Metoda Mohra).

Rozporządzenie MŚ 2014. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U.2014.1800).