



**Referat wygłoszony w dniu 19 czerwca 2024r. na posiedzeniu
Komisji Nauk Geologicznych PAN Oddział w Krakowie**

Polska Akademia Nauk
Oddział w Krakowie
Komisja Nauk Geologicznych

Prof. dr hab. inż. Jacek Motyka

Katedra Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej
Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska
Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie
E-mail: motyka@agh.edu.pl

**Ewolucja składu chemicznego wody w kamieniołomie wapieni "Zakrzówek" w
Krakowie po zakończeniu eksploatacji**

W kamieniołomie „Zakrzówek” w Krakowie i w sąsiednim, starszym od niego „łomie na Kapelance” w latach 1906–1991 eksploatowano wapień jurajskie dla potrzeb produkcji sody w Krakowskich Zakładach Sodowych (Motyka, 2024). W „łomie na Kapelance” wydobywano wapień do poziomu wód podziemnych. W kamieniołomie „Zakrzówek” eksploatowano wapień do głębokości około 36 m poniżej naturalnego poziomu wód i około 30 m poniżej średniego poziomu wody w Wiśle, która przepływa 700–900 m na północny-zachód od kamieniołomu. Mniej więcej rok po zakończeniu eksploatacji, tj. w 1992 roku wyłączono system odwadniania kamieniołomu „Zakrzówek” i zaczęło się samoistne jego zatapianie. Proces ten trwał do lipca 1997 roku, a do jego zakończenia walenie przyczyniły się nawalne opady deszczu, które w tym czasie nawiedziły południową Polskę i spowodowały katastrofalną powódź w górnych częściach zlewni Wisły i Odry. Poziom wody w kamieniołomie zależy od wysokości opadów atmosferycznych i ustabilizował się na średnim poziomie około 0,5 m nad średnim poziomem wody w Wiśle (Motyka i in., 2022).

Kamieniołom „Zakrzówek” był zasilany w trakcie zatapiania przez infiltrację opadów atmosferycznych na obszarze zrębu Zakrzówka, filtrację wody z Wisły przez wapień jurajskie oraz opady atmosferyczne bezpośrednio do kamieniołomu. Woda w Wiśle jest zanieczyszczona słonymi wodami, pochodzącymi z odwadniania kopalń węgla kamiennego w Górnośląskim Zagłębiu Węglowym (około 80 km na zachód od Krakowa) i w związku z tym w wodzie wiślanej, poza bardzo wysokimi stanami, dominują jony sodowe (Na) i chlorkowe (Cl). Skład chemiczny wody w zatapianym kamieniołomie był uzależniony od proporcji mieszających się wód, pochodzących z tych trzech źródeł. W początkowej fazie zatapiania

kamieniołomu szacunkowy dopływ wody z Wisły wynosił około 40% ogólnego dopływu, a pozostałe 60% przypadało na dopływ wód infiltracyjnych i opadowych. W rezultacie woda wypełniająca kamieniołom „Zakrzówek” jest wielojonowa typu Ca-Na-Mg-Cl-SO₄-HCO₃. W związku ze zmianą relacji poziomu wody w Wiśle i w kamieniołomie „Zakrzówek” dominuje kierunek przepływu wody z kamieniołomu do Wisły, a przy wysokich jej stanach możliwy jest kierunek przeciwny, tzn. z Wisły do zatopionego kamieniołomu.

Od czasu zakończeniu procesu zatapiania kamieniołomu „Zakrzówek” postępuje zmniejszanie się mineralizacji wody w akwenu. Do badania tempa zmian mineralizacji wybrano jon Cl⁻, który jest jonem konserwatywnym i dobrze koreluje z mineralizacją. W latach 1996–2023 analizowano stężenie jonu chlorkowego w powierzchniowej warstwie wody w kamieniołomie oraz badano stratyfikację mineralizacji wody w pionowym profilu zbiornika. Stężenie jonu chlorkowego w powierzchniowej warstwie wody zmniejszyło się od około 210 mg/L w lutym 1998 roku do około 120 mg/L w październiku 2023 roku, czyli średnie tempo spadku stężenia tego jonu w ciągu ponad 25 lat wynosiło około 3,5 mg/L na rok. Nie było ono jednak równomierne, ponieważ obserwowano w tym czasie odcinki liniowych spadków stężenia jonu Cl⁻, wzrostu stężenia i jego stabilizacji na pewnym poziomie (Motyka i in., 2022).

Podczas zatapiania kamieniołomu „Zakrzówek”, wskutek zmniejszania się udziału zasolonych wód wiślanych w miarę podnoszenia się poziomu wody wytworzyła się stratyfikacja mineralizacji wody w zbiorniku. Już w końcowej fazie jego wypełniania się, w lutym 1996 roku, stężenie jonów chlorkowych w wodzie w strefie powierzchniowej wynosiło około 270 mg/L, a w strefie przydennej około 370 mg/L. Gęstościowa cyrkulacja wody wewnątrz zbiornika, związana z termiką, doprowadziła z biegiem czasu do wyrównania stężeń jonu chlorkowego w całym profilu pionowym.

Proces kształtowania pionowej stratyfikacji jonu siarczanowego był bardziej złożony. Prócz termicznej cyrkulacji wody w zbiorniku, istotny wpływ miała też obecność siarkowodoru w dolnej części zbiornika i związanej z tym strefy redukcji. W tej strefie część siarczanów była redukowana do siarkowodoru i dlatego ich stężenie było mniejsze niż ponad tą strefą. Przemieszczenie się wody z siarkowodorem pod wpływem cyrkulacji termicznej do strefy oksydacji powodowało jego utlenienie do siarczanów. Stopniowo strefa oksydacji przemieszczała się coraz bliżej dna, aż po blisko 20 latach objęła cały zbiornik i wyrównało się stężenie siarczanów w całym jego profilu pionowym.

Obecność strefy redukcji w dolnej części zbiornika w kamieniołomie „Zakrzówek” miała także wpływ na stratyfikację żelaza i manganu. W strefie oksydacji stężenie tych składników było niewielkie, zwykle poniżej granicy oznaczalności, w strefie przejściowej między odmiennymi warunkami redox wyraźnie rosło, a w strefie redukcji stężenie żelaza malało, a manganu niewiele się zmieniał. Wzrost stężenia żelaza w strefie przejściowej wiąże się ze zmianą wartościowości tego jonu z Fe³⁺ do Fe²⁺, która to forma w połączeniu z siarczanami tworzy związki dobrze rozpuszczalne. W strefie redukcji powstają słabo rozpuszczalne siarczki żelaza, które wytrącały się z roztworu wodnego. Potwierdza to skład chemiczny osadu dennego w zbiorniku, w którym obok wapnia i krzemionki głównym składnikiem jest żelazo.

Literatura

Motyka J., d'Obyrn K., Postawa A., Šraček O., Źróbek M. 2022. Pit lakes affected by a river contaminated with brines originated from the coal mining industry: evolution of water chemistry in the Zakrzówek horst area (Krakow, Southern Poland). *Energies*, 15, 4382. <https://doi.org/10.3390/en15124382>

Motyka J. 2024, Chemizm wód doptywających do kamieniołomu wapieni "Zakrzówek" w Krakowie (stadium eksploatacyjne), <https://krakow.pan.pl/>, Publikacje Komisji Nauk Geologicznych