

Urszula ALEKSANDER-KWATERCZAK

Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

Dariusz CISZEWSKI, Ewa SZAREK-GWIAZDA, Janina KWANDRANS, Elżbieta WILK-
WOŹNIAK

Polska Akademia Nauk, Kraków

Andrzej WALOSZEK

Uniwersytet Jagielloński, Kraków

WPŁYW HISTORYCZNEJ DZIAŁALNOŚCI KOPALNI RUD Zn-Pb W CHRZANOWIE NA STAN ŚRODOWISKA WODNEGO DOLINY MATYLDY

Streszczenie. Przeprowadzono standardową analizę wody oraz określono zawartości metali ciężkich w wodach, osadach i wybranych gatunkach roślin, pobranych ze stawów oraz ze strumienia Matylda w rejonie dawnej kopalni rud Zn-Pb Matylda w Chrzanowie. Mimo niemal 40 lat od zamknięcia kopalni koncentracje Zn, Cd i Pb w wodzie i roślinach są wciąż bardzo wysokie, a w osadach przekraczają nawet 1000 razy wartości tła geochemicznego.

THE INFLUENCE OF HISTORICAL ACTIVITY OF THE Zn-Pb ORE MINE IN CHRZANÓW ON THE AQUATIC ENVIRONMENT QUALITY OF THE MATYLDA VALLEY

Summary. Standard analyze of water and heavy metals content in waters, sediments and selected plant species were carried out in the fish ponds and the Matylda stream in proximity to former Zn-Pb ore mine Matylda in Chrzanów. Despite almost 40 years since closure of the mine, sediments, waters and plants are strongly polluted by Zn, Cd and Pb with sediment concentrations exceeding even 1000 times geochemical background.

1. Wprowadzenie

Złoża rud cynkowo-ołowiowe, występujące w południowej Polsce na Wyżynie Śląsko-Krakowskiej należą do największych w Europie. Występują one przede wszystkim w triasowych dolomitach kruszonośnych i ze względu na płytkie zaleganie oraz

wielowiekowe wydobywanie i przeróbkę stały się źródłem zanieczyszczenia wód powierzchniowych i ich osadów (Molenda 1963). Początki górnictwa na tym terenie sięgają XII wieku, kiedy to zbierano kawałki galeny z powierzchni ziemi. Dopiero w XIV wieku Kazimierz Wielki sprowadził górników z Saksonii, którzy udoskonalili wydobywanie rudy metodą odkrywkową. Przyspieszony rozwój górnictwa cynkowo-ołowiowego w XIX wieku był związany z wynalezieniem na Śląsku techniki wytopiania cynku metalicznego z masy galmanowej (Szuwarzyński 2000, Jędrzejczyk-Korycińska 2009).

Z rozwojem górnictwa związane jest także założenie kopalni rud Zn-Pb Matylda w Kątach koło Chrzanowa, około 1850 roku. Wielkość eksploatacji w tej kopalni była ściśle związana z jej dużym zawodnieniem i możliwościami odpompowania wody. Z powodu zalewania kopalnia była kilkakrotnie zamykana, a jej roczna produkcja znacznie się wahała, dochodząc do kilku tysięcy ton galeny i kilkudziesięciu tysięcy ton galmanu. Po raz ostatni kopalnię odwodniono w 1953 roku i prowadzono wydobywanie do 1972 roku, kiedy to z powodu wyczerpania złóż została ostatecznie zamknięta. Największe wydobywanie rud Zn-Pb w okresie od 1953 do 1972 roku wahało się w granicach 100-140 tys. ton i było nawet kilkukrotnie większe niż w XIX wieku i o połowę większe niż w okresie międzywojennym (Szuwarzyński 2000). Wody dołowe wypompowywane z kopalni kierowane były do kanału Matylda, wykonanego wzdłuż dawnego strumienia Śmidra (rys. 1). Można oszacować, że w szczytowych okresach odwadniania kopalni, kanałem Matylda płynęło od około 0,5 do nawet 1 m³/s wody. W pozostałych okresach ilość ta wynosiła 0,2-0,3 m³/s. Wody z kopalni zasilały także stawy rybne, zlokalizowane w dolinie za pośrednictwem kanałów oraz dawnego koryta Śmidry. Współcześnie w górnym i środkowym biegu przepływ w strumieniu Matylda wynosi około 2-15 dm³/s, w zależności od miejsca i pory roku.

W artykule przedstawiono ocenę wpływu historycznej działalności kopalni rud Zn-Pb w Chrzanowie (Górny Śląsk) na zanieczyszczenie metalami ciężkimi, głównie: cynkiem, kadmem i ołowiem ekosystemu (woda, osady wodne i makrofity) doliny rzeki Matyldy.

2. Obszar i materiał do badań

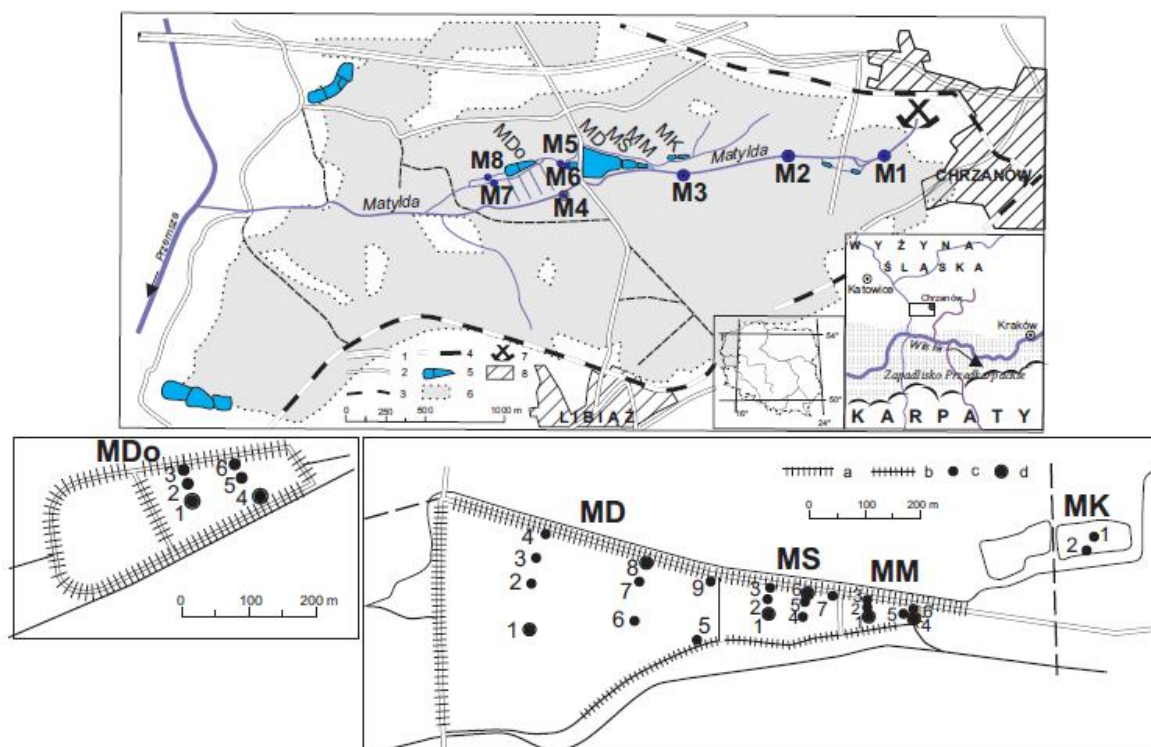
Przeprowadzono badania środowiska wodnego w dolinie rzeki Matyldy, koło Chrzanowa (Górny Śląsk) (rys. 1). Objęły one określenie zawartości metali ciężkich w wodach i osadach, pobranych zarówno z koryta strumienia Matylda, jak i z zasilanych jej wodami, połączonych kaskadowo stawów rybnych na Groblach: Małego (MM), Średniego (MS), Dużego (MD), Dolnego (MDo) oraz stawu Szymalówka (MK), znajdującego się na terenie ośrodka

rekolekcyjnego Ojców Karmelitów Bosych z Czernej. Metale ciężkie oznaczono ponadto w wybranych gatunkach makrolitów: wywłóczniku kłosowym (*Myriophyllum spicatum*), rdestnicy kędzierzawej (*Potamogeton crispus*) i rogatku sztywnym (*Ceratophyllum demersum*), pobrane ze stawów rybnych.

Do analizy pobrano łącznie (rys. 1):

- 46 próbek osadów (16 z koryta Matyldy i 30 ze stawów);
- 38 próbek wody; w tym 8 ze strumienia (M1-M8) oraz 30 ze stawów (MM1 i MM4; MS1 i MS6; MD1 i MD8; MDo1 i MDo4 oraz MK1);
- makrofity: rdestnica i rogatek ze Stawu Małego (brak w innych stawach), wywłócznik kłosowy z 6 stanowisk (MM5, MS5, MD2, MDo1 i MDo4 oraz zbiornika MK).

Próbki osadów i makrofity pobrano jednorazowo w kwietniu 2009 roku, natomiast wody w odstępach miesięcznych, od kwietnia 2009 do marca 2010 roku.



Rys. 1. Lokalizacja obszaru badań i pobrania próbek do badań (1. autostrada, 2. drogi główne, 3. drogi leśne, 4. linie kolejowe, 5. stawy rybne, 6. lasy, 7. nieczynna kopalnia Matylda, 8. tereny zabudowane, a - grobla i droga, b - grobla, c - punkty pobrania osadów, d - punkty pobrania wody i osadów)

Fig. 1. Localization of study area and sampling points (1. highway, 2. main roads, 3. forest roads, 4. railway, 5. fish ponds, 6. forests, 7. closed mine Matylda, 8. built-up areas, a - pond dyke with road, b - pond dyke, c - sediment sampling points, d - water and sediment sampling points)

3. Metodyka

WODA

W próbkach wody określono pH, Eh oraz PEW (wielofunkcyjny przyrząd komputerowy CX-742 Elmetron). Określana była także w nich zawartość tlenu rozpuszczonego i BZT₅ – metodą Winklera (APHA 1992). Zawartości anionów: węglanów, siarczanów, azotanów, chlorków i fosforanów oznaczano metodą chromatografii jonowej na aparacie DIONEX, IC25, a kationów: litu, sodu, potasu, magnezu i wapnia na aparacie DIONEX, ICS 1000. Część próbki, przeznaczoną do oznaczenia kationów metali, filtrowano przez sącdek 0,45µm i zakwaszono do pH ok. 2 (steżony HNO₃ ultra czysty). Zawartości metali, tj. Cd, Zn, Pb, Fe i Mn określono metodą ICP-MS (Perkin Elmer ELAN 6100).

OSAD POWIERZCHNIOWY

Osad pobrano za pomocą próbnika do szczelnych pojemników, określono jego pH i Eh (wielofunkcyjny przyrząd komputerowy CX-742 Elmetron), a następnie przechowywano w lodówce do czasu analizy. W przypadku osadów strumienia Matylda w każdym punkcie pobrano próbkę z brzegu (a) oraz z dna koryta aktywnego (b). Wydzielono frakcję ziarnową poniżej 63 µm na mokro i określono jej udział procentowy. Określono gęstość osadów, zawartość wody, substancji organicznej (na podstawie straty masy podczas prażenia w temp. 550°C) oraz zawartości metali (Cd, Zn, Pb, Fe i Mn) po ekstrakcji w mieszaninie 65% NHO₃ i 30% H₂O₂ metodą ICP-MS (Perkin Elmer ELAN 6100).

ROŚLINY

Metale ciężkie analizowano w części nadziemnej makrofitów: wywłócznika kłosowego (*Myriophyllum spicatum*), rdestnicy kędzierzawej (*Potamogeton crispus*) i rogatka sztywnego (*Ceratophyllum demersum*). Makrofity myto w wodzie ze stawów, a w laboratorium w wodzie destylowanej. Nadziemne części makrofitów suszono w temperaturze 60°C, a następnie homogenizowano w młynie kulowym (Pulverisette 5). Próbki makrofitów (3 podpróbki z każdego gatunku) mineralizowano w steżonych kwasach azotowym i solnym (spektralnie czystych), w mineralizatorze Speed Wave (Berghof). W uzyskanych roztworach metale ciężkie oznaczano metodą F-AAS, przy użyciu spektrofotometru Varian (20). Dokładność oznaczeń sprawdzano przy użyciu próbek referencyjnych roślin (Certified Reference Material BCR® - 60, Aquatic plant, *Lagarosiphon major*).

4. Wyniki

Mimo że minęło niemal 40 lat od zamknięcia kopalni, koncentracje metali głównie cynku, kadmu i ołowiu w wodzie, osadach i roślinach są wciąż wysokie. Średnie zawartości tych metali w wodach rzecznych wahają się w granicach [mg/dm³]: Cd 0,0003-0,0035; Pb 0,0038-0,0316 oraz Zn 0,112-1,341 (tab. 1); a najwyższe występują w górnym odcinku, położonym najbliżej dawnej kopalni. W wodach stawów rybnych wartości te są porównywalne lub nieco niższe i wynoszą [mg/dm³]: Cd 0,0004-0,0040; Pb 0,0047-0,0336 oraz Zn 0,103-0,486 (tab. 1); podobnie wartości maksymalne zostały stwierdzone w Stawie Małym (MM), położonym najbliżej historycznej kopalni.

Tablica 1

Parametry statystyczne wybranych wskaźników wody ze strumienia Matylda i Stawów na Groblach

Wskaźnik	Matylda (n=40)				Stawy (n=190)			
	Minimum	Maksimum	Średnia arytmetyczna	Odchylenie standardowe	Minimum	Maksimum	Średnia arytmetyczna	Odchylenie standardowe
pH	6,8	7,7	-	-	7,0	7,6	-	-
PEW [μS/cm]	297	997	-	-	325	435	-	-
BZT5 [mg/dm ³]	0,99	2,62	1,58	0,52	1,31	2,66	2,00	0,43
Fluorki [mg/dm ³]	0,182	0,339	0,256	0,047	0,196	0,293	0,242	0,032
Chlorki [mg/dm ³]	17,32	52,29	26,87	11,05	19,24	28,37	22,98	3,564
Węglany [mg/dm ³]	78,83	311,6	147,2	73,66	81,12	118,4	101,5	13,53
Siarczany [mg/dm ³]	46,18	197,8	84,6	51,89	46,94	73,77	61,40	9,69
Azotany [mg/dm ³]	1,808	8,499	4,345	2,395	1,967	7,246	4,484	2,061
Fosforany [mg/dm ³]	0,002	0,015	0,006	0,004	0,000	0,003	0,002	0,001
Sód [mg/dm ³]	6,920	31,74	13,96	7,660	9,834	14,05	11,87	1,653
Potas [mg/dm ³]	1,968	6,131	3,079	1,340	2,204	2,975	2,628	0,289
Magnez [mg/dm ³]	8,316	35,15	14,90	8,818	8,020	11,49	10,38	1,237
Wapń [mg/dm ³]	40,70	132,9	64,80	32,17	38,59	55,01	47,73	6,163
Cd [mg/dm ³]	0,000	0,003	0,002	0,001	0,001	0,003	0,001	0,001
Pb [mg/dm ³]	0,004	0,032	0,020	0,017	0,002	0,034	0,013	0,011
Zn [mg/dm ³]	0,112	1,341	0,536	0,455	0,103	0,486	0,268	0,144
Fe [mg/dm ³]	0,224	0,299	0,257	0,028	0,082	0,370	0,224	0,085
Mn [mg/dm ³]	0,100	0,204	0,143	0,036	0,033	0,141	0,087	0,041

Wyniki, otrzymane dla badanych wód porównano z obowiązującą od 2004 roku klasyfikacją jakości wód powierzchniowych (DzU 04.32.284). Stwierdzono poprawę wskaźników jakości wody wraz z odległością od dawnej kopalni. W górnym odcinku, współcześnie zasilanym wodami kanalizacji burzowej i ściekami komunalnymi z obszaru

miasta Chrzanowa, strumień Matylda prowadzi wody niezadawalającej jakości (IV), głównie ze względu na zawartość Cd, Pb i Zn. Jakość wód strumienia Matylda poprawia się poniżej stawów; w tym odcinku przeważnie występują wody bardzo dobrej (I) lub dobrej jakości (II). Jedynie ze względu na zawartość kadmu, wody na całym badanym odcinku można zaklasyfikować do wód klasy IV. Również w odniesieniu do obowiązującego od 2008 roku Rozporządzenia Ministra Środowiska (DzU 08.162.1008) zawartości Zn, Cd i Pb, w całym górnym odcinku rzeki, są znacząco wyższe od dopuszczalnych wartości.

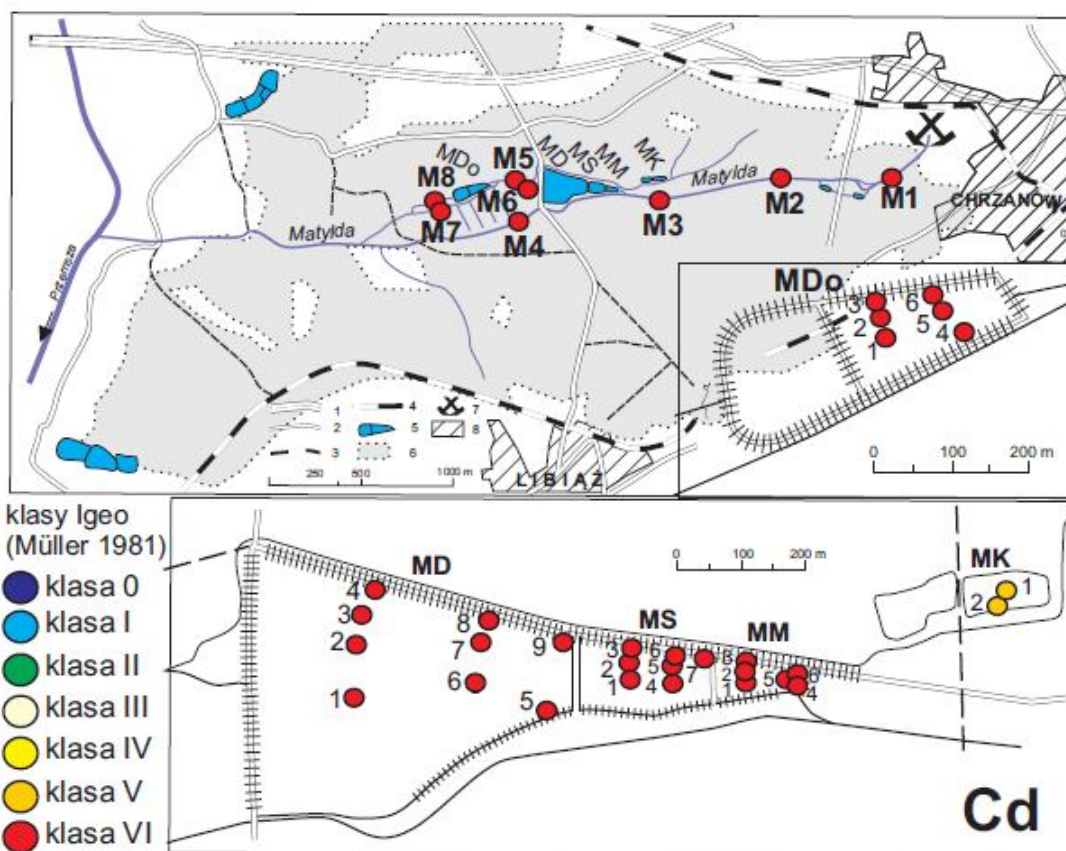
Znacznie wyższe koncentracje metali występują w osadach dennych; w korycie Matyldy dochodzą nawet do ok.: Cd 400, Pb 18 tys. oraz Zn 47 tys. [mg/kg], natomiast w stawach przyjmują wartości do ok. Cd 825, Pb 36 tys. oraz Zn 138 tys. [mg/kg] (tab. 2). Są to niewątpliwie jedne z najwyższych koncentracji spotykanych w Polsce. Przekraczają wielokrotnie wartości tła geochemicznego (wg Bojakowska Sokołowska 1998) oraz nawet kilkaset razy wartości PEL (probable effect level), czyli stężenia, powyżej którego efekt toksyczny dla roślin jest często obserwowany (zgodnie z normami obowiązującymi w Kanadzie, dotyczącymi obecności szkodliwych substancji w osadach dennych - CCME 1997, McDonald et al. 2000). Zauważono silny związek pomiędzy zawartością substancji organicznej a zawartością metali w osadach, generalnie dużo wyższe zawartości metali stwierdzono w próbkach organicznych, co może świadczyć o wysokim stopniu ich wiązania w tej formie chemicznej.

Uzyskane koncentracje odniesiono do polskiej klasyfikacji wg Bojakowskiej i Sokołowskiej (1998). Ze względu na zawartości analizowanych metali, badane osady są bardzo silnie zanieczyszczone i nie spełniają warunków określonych dla 3 klasy jakości. Odnosząc je natomiast do często stosowanej na świecie 7-stopniowej klasyfikacji Müllera (1981), opartej na obliczeniu wskaźnika geoakumulacji, osady te zaliczono do najwyższej 6 klasy (ekstremalnie zanieczyszczonych) ze względu na zawartość kadmu, cynku i ołowiu (rys. 2 i 3).

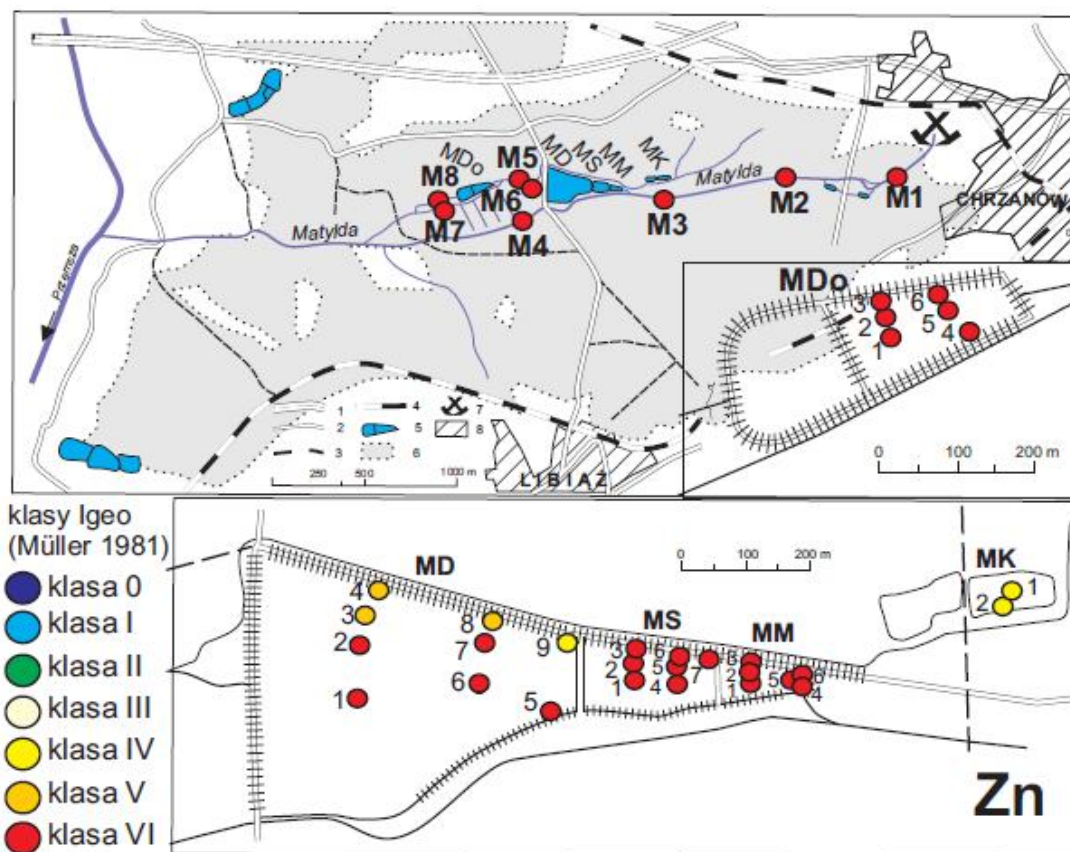
Tablica 2

Parametry statystyczne wybranych wskaźników osadów powierzchniowych ze strumienia Matylda i Stawów na Groblach

Wskaźnik	Matylda (n=18)				Stawy (n=28)			
	Minimum	Maksimum	Średnia arytmetyczna	Odchylenie standardowe	Minimum	Maksimum	Średnia arytmetyczna	Odchylenie standardowe
Gęstość [g/cm ³]	1,15	2,33	1,68	0,37	0,96	1,57	1,16	0,17
Zawartość frakcji <63μm [%]	0,266	99,9	28,47	34,53	3,41	99,9	53,6	37,1
Zawartość wody [%]	13,43	80,54	39,05	22,60	28,72	91,17	65,46	16,27
Zawartość substancji organicznej [%]	0,29	23,19	7,59	8,21	2,04	36,35	11,88	9,51
pH	6,6	7,5	-	-	6,5	7,6	-	-
Eh [μS]	-203	+99,0	-	-	-149	+322	-	-
Cd [mg/dm ³]	19,64	404,5	130,7	92,2	10,68	825,3	151,3	158,5
Pb [mg/dm ³]	211,9	17781	5728	4003	115,9	36198	6892	8026
Zn [mg/dm ³]	2275	46709	18627	11268	1269	138042	23960	25711
Fe [mg/dm ³]	28332	83740	48686	16304	9394	288311	48976	48675
Mn [mg/dm ³]	399,7	33261	5518	8124	159,0	6316	1105	1136



Rys. 2. Klasyfikacja osadów strumienia Matylda i stawów ze względu na zawartość w nich Cd
 Fig. 2. Classification of bottom sediments from the Matylda and fish ponds on account of Cd concentration



Rys. 3. Klasyfikacja osadów strumienia Matylda i stawów ze względu na zawartość w nich Cd
 Fig. 3. Classification of bottom sediments from the Matylda and fish ponds on account of Zn concentration

Stwierdzono także wysokie koncentracje analizowanych metali w częściach nadziemnych badanych roślin. W Stawie Małym (MM – rys. 1), położonym najbliżej historycznej kopalni, stwierdzono bardzo wysokie stężenia Pb i Zn w części nadziemnej makrofitów zanurzonych: wywłócznika kłosowego (odpowiednio 371 i 590 mg/kg), rdestnicy kędzierzawej (152 i 407 mg/kg) i rogatka sztywnego (232 i 759 mg/kg). Nawet kilkanaście razy przewyższały one stężenia notowane w zbiornikach wodnych, zanieczyszczonych w małym stopniu (Mikryakova 2002). Stężenia Pb i Zn we wywłóczniku kłosowym charakteryzowały się znacznym zróżnicowaniem pomiędzy badanymi stawami (odpowiednio 33,1-371 i 208-590 mg/kg), przy czym największe były one w Stawie Małym (MM). Natomiast, pomimo bardzo wysokich stężeń kadmu w osadzie i w wodzie, stężenie tego metalu w makrofitach było nieznacznie podwyższone i mieściło się w zakresie 0,6-2,0 mg/kg.

Koncentracje metali uzyskane w osadach należą niewątpliwie nie tylko do najwyższych w Polsce, ale i w Europie. Przekraczają wartości średnie dla osadów wodnych Górnego Śląska, określone przez Lis i Pasieczną (1995) oraz przeciętne wartości, występujące w różnych, najbardziej zanieczyszczonych zbiornikach wodnych regionu śląsko-

krakowskiego (wg Pasieczna 2008). Podobne rezultaty uzyskano dla rzeki Małej Panwi (Aleksander-Kwaterczak i in. 2006, Aleksander-Kwaterczak Helios-Rybicka 2008), przepływającej również przez obszar o historycznej działalności górniczej i hutniczej rud Zn-Pb.

5. Wnioski

Wysokie koncentracje związków metali w środowisku wodnym, w dolinie strumienia Matylda, a szczególnie w osadach wskazują na długotrwałe skutki niemal 100-letniego funkcjonowania kopalni rud Zn-Pb Matylda w Chrzanowie. Są one widoczne pomimo kilkudziesięciu lat, jakie minęły od zakończenia eksploatacji. Przyczyną tego jest stosunkowo niewielka erozja osadów w strumieniu lub jej brak w stawach. Proporcjonalnie więc, dużo większe znaczenie dla zmniejszania się zanieczyszczenia ma remobilizacja badanych pierwiastków, która jednak – ze względu na stosunkowo niewielkie, przeciętne przepływy wody w strumieniu – powoduje wolne zmniejszanie się zanieczyszczenia osadów w skali całej doliny. Jednakże, metale ciężkie, występujące w osadach doliny Matyldy wydają się stanowić dużo mniejsze niż przewidywane przez istniejące klasyfikacje toksykologiczne zagrożenie dla badanych gatunków makrofitów, biorąc pod uwagę nieproporcjonalnie niskie ich zawartości w wodzie i w tych roślinach, w stosunku do osadów. Prawdopodobnie wpływ ten ma miejsce poprzez eliminacje niektórych gatunków lub też zmiany fizjologii roślin i wymaga dalszych badań.

BIBLIOGRAFIA

1. APHA: Standard Methods for Water and Wastewater Examination, 18th edn. American Public Health Association, Washington D.C. 1992.
2. Aleksander-Kwaterczak U., Wardas M., Fuk A., Dudek K.: A threat to the Mała Panew River ecosystem due to Cd and Zn above standard concentration in its bottom sediments. *Pol J Environ Stud* 15(5d): 2006, p. 631-634.
3. Aleksander-Kwaterczak U., Helios-Rybicka H.: Contaminated sediments as a potential source of Zn, Pb and Cd for a river system in the historical metalliferous ore mining and smelting industry area of South Poland. *J Soils Sediments* 9. 2009, p. 13-22.
4. Bojakowska I., Sokołowska G.: Geochemiczne klasy czystości osadów wodnych. *Przegląd Geologiczny*, vol. 46, nr 1, 1998, s. 49-54.
5. CCME: Recommended Canadian Soil Quality Guidelines' CCME1 – 895-925-92-4, 1997.
6. DzU 04.32.284, Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 r. W sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu

- prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód.
7. DzU 08.162.1008, Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 20 sierpnia 2008 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych.
 8. Jędrzejczyk-Korycińska M.: Obszary dawnej eksploatacji złóż cynkowo-ołowiowych – ich bogactwo florystyczne a możliwości ochrony. *Problemy Ekologii Krajobrazu*, t. XXIV, 2009, s. 71–80.
 9. Lis J., Pasieczna A.: *Atlas Geochemiczny Górnego Śląska 1:200 000*. Państwowy Instytut Geologiczny, PAE SA. Warszawa 1995.
 10. MacDonald D.D, Ingersoll C.G., Berger T.A.: Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Arch. Environ. Contam. Toxicol* 39, 2000, p. 20-31.
 11. Mikryakova T.F.: Accumulation of heavy metals by macrophytes at different levels of pollution of aquatic medium, *Water Resources* 29, 2002, p. 230-232.
 12. Molenda D.: *Górnictwo kruszcowe na terenie złóż śląsko-krakowskich do połowy XVI wieku*. *Studia i Materiały z Historii Kultury Materialnej XV*, *Studia z Dziejów Górnictwa i Hutnictwa VIII*. Ossolineum, Kraków 1963.
 13. Pasieczna A.: Wpływ przemysłu na środowisko przyrodnicze regionu śląsko-krakowskiego. *Gospodarka surowcami mineralnymi*, t. 24, z. 22, 2008, s. 67-82.
 14. Müller G.: Die Schwermetallbelastung der Sedimente des Neckars und seiner Nebenflüsse: Eine Bestandsaufnahme. *Chemiker Zeitung, Chemie, Technische Chemie, Chemiewirtschaft* 105, 6, 1981, p. 157-164.
 15. Szuwarzyński M.: *Zakłady Górnicze „Trzebionka” S.A. 1950–2000*. Wydawnictwo Przedsiębiorstwo Doradztwa Technicznego „Kadra”, Trzebinia 2000.

Recenzent: Dr hab. inż. Marek Pozzi, prof. nzw. w Pol. Śl.