

WPLYW PRZEOBRAŻEŃ MINERALNYCH NA SKŁAD CHEMICZNY WÓD W STREFIE WIETRZENIA ŁUPKÓW PIRYTONOŚNYCH W WIEŚCISZOWICACH, RUDAWY JANOWICKIE, SUDETY ZACHODNIE, POLSKA

Eligiusz Balcerzak¹, Dariusz Dobrzyński² & Jan Parafiniuk³

¹*Instytut Geologii Podstawowej, Uniwersytet Warszawski, Al. Żwirki i Wigury 93,
02-089 Warszawa*

²*Zakład Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej, Państwowy Instytut Geologiczny,
ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa.*

³*Instytut Geochemii, Mineralogii i Petrografii, Uniwersytet Warszawski,
Al. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa*

Balcerzak, E., Dobrzyński, D. & Parafiniuk, J., 1992. Wpływ przeobrażeń mineralnych na skład chemiczny wód w strefie wietrzenia łupków pirytonośnych w Wieściszowicach. The effect of mineral alterations on the chemical composition of waters in the weathered zone of pyrite-bearing schists in Wieściszowice, Rudawy Janowickie Mts., W Sudetes, Poland. (In Polish, English summary). *Ann. Soc. Geol. Polon.*, 62: 75 – 93.

Abstract: Chemical composition of waters, mineralogical studies and calculations using WATEQF program were the basis of determining the origin of water components as, well as the course of geochemical alterations in oxidation zone of pyrite-bearing schist deposit in Wieściszowice (Rudawy Janowickie Mts., SW Poland). Chlorite, sericite, quartz of detrital origin, illite, kaolinite, goethite, as well as supergene sulfate minerals (gypsum, copiapite, pickeringite, fibroferrite, slavikite, alunogene and epsomite) were identified in the abandoned pyrite open-pit mine. Waters of SO₄-Ca-Mg type, showing pH range 5,3-2,8 and total dissolved solids content from 124 mg/l to 3366 mg/l were found in the area studied. Distinct enrichment in Fe, Al, Mn, Cu, Zn, Ni, as well as low K and Na concentrations are characteristic of waters contacting for longer time with the material of oxidation zone. Clay minerals (illite, kaolinite, montmorillonite) control the solubility of Si, Al, Na, and K in waters showing pH=4,0 - 5,3. In strongly acid environment (pH below 3), the solubility of silica is controlled by amorphous silica whilst that of aluminium – by sulfate minerals. Gypsum determines calcium concentrations in waters, whereas goethite and iron sulfates – those of iron.

Key words: pyrite-bearing schists, oxidation zone, waters, alternation, sulfates.

Manuscript received 18 July 1989, accepted 30 December, 1991

A b s t r a k t: Na podstawie analiz składu chemicznego wód, badań minerałów i obliczeń programu komputerowego WATEQF określono genezę składników wód oraz kierunki przeobrażeń geochemicznych w strefie utlenienia złoża łupków pirytonośnych w Wieściszowicach, Dolny Śląsk. W

wyrobiskach dawnej kopalni pirytu zidentyfikowano chloryt, serycyt i kwarc pochodzenia detrytycznego oraz illit, kaolinit, goethyt a także wietrzeniowe minerały siarczanowe (gips, copiapit, pickeringit, fibroferryt, slawikit, alunogen, epsomit). Napotkano wody siarczanowo-wapniowo-magnezowe o pH w granicach 5,3-2,8 i mineralizacji od 124 mg/l do 3366 mg/l. W wodach pozostających w dłuższym kontakcie z materiałem strefy utlenienia stwierdzono wyraźne wzbogacenie w żelazo i glin a także Mn, Cu, Zn, Ni oraz niskie koncentracje sodu i potasu. Minerały ilaste (illit, kaolinit, montmorillonity) kontrolują rozpuszczalność Si, Al, Na i K w wodach o pH od 4,0 do 5,3. W silnie kwaśnym środowisku ($\text{pH} < 3$) rozpuszczalność krzemu kontrolowana jest przez krzemionkę amorficzną a glinu przez minerały siarczanowe. Zawartość wapnia w wodach regulowana jest przez gips, a żelaza przez goethyt oraz siarczanowe minerały żelaza.

WSTĘP

Wśród skał metamorficznych wschodniej osłony masywu granitoidowego Karkonoszy, odsłaniających się w okolicach Wieściszowic zwracają uwagę pirytonośne łupki serycytowo-chlorytowe. Ze względu na dużą zawartość pirytu skały te były wykorzystywane jako surowiec m.in. do produkcji kwasu siarkowego. Eksploatacja łupków pirytonośnych prowadzona była od końca XVIII wieku do roku 1925. Pozostałością po dawnych robotach górniczych są trzy odkrywkowe wyrobiska oraz hałdy (Fig.1).

Celem niniejszej pracy było scharakteryzowanie przeobrażeń geochemicznych w strefie utlenienia złoża łupków pirytonośnych. Badaniami hydrogeochemicznymi i mineralogicznymi objęto obszar dawnej kopalni i jej bezpośredniego otoczenia. Przeprowadzono próbę powiązania wyników tych badań z dotychczasowymi danymi o składzie chemicznym i mineralnym łupków.

Prace hydrogeochemiczne o charakterze regionalnym przeprowadzono na obszarze wschodniej osłony granitu Karkonoszy w latach 70-tych (Michniewicz, 1978). Stwierdzono istnienie anomalii składu chemicznego wód podziemnych oraz dokonano interpretacji ich genezy. W strefie złoża łupków pirytonośnych nie prowadzono dotychczas szczegółowych badań hydrogeochemicznych. W badaniach mineralogicznych złoża w Wieściszowicach zdecydowanie więcej uwagi poświęcono paragenezom kruszczowym (Jaskólski, 1964 ; Piestrzyński & Salamon, 1977), natomiast mineralogia strefy utlenienia jest dotychczas słabo poznana.

Identyfikację minerałów przeprowadzono metodami rentgenograficznymi. Wykonano także uzupełniające analizy chemiczne i obserwacje pod mikroskopem polaryzacyjnym. W ramach badań hydrogeochemicznych oznaczono skład pobranych wód oraz wykonano w terenie pomiary pH, Eh i temperatury.

CHARAKTERYSTYKA PETROGRAFICZNO-MINERALOGICZNA OBSZARU BADAŃ

Zgodnie z litostratygraficznym podziałem osłony metamorficznej masywu granitoidowego Karkonoszy według Teisseyre'a (1973) pirytonośne łupki

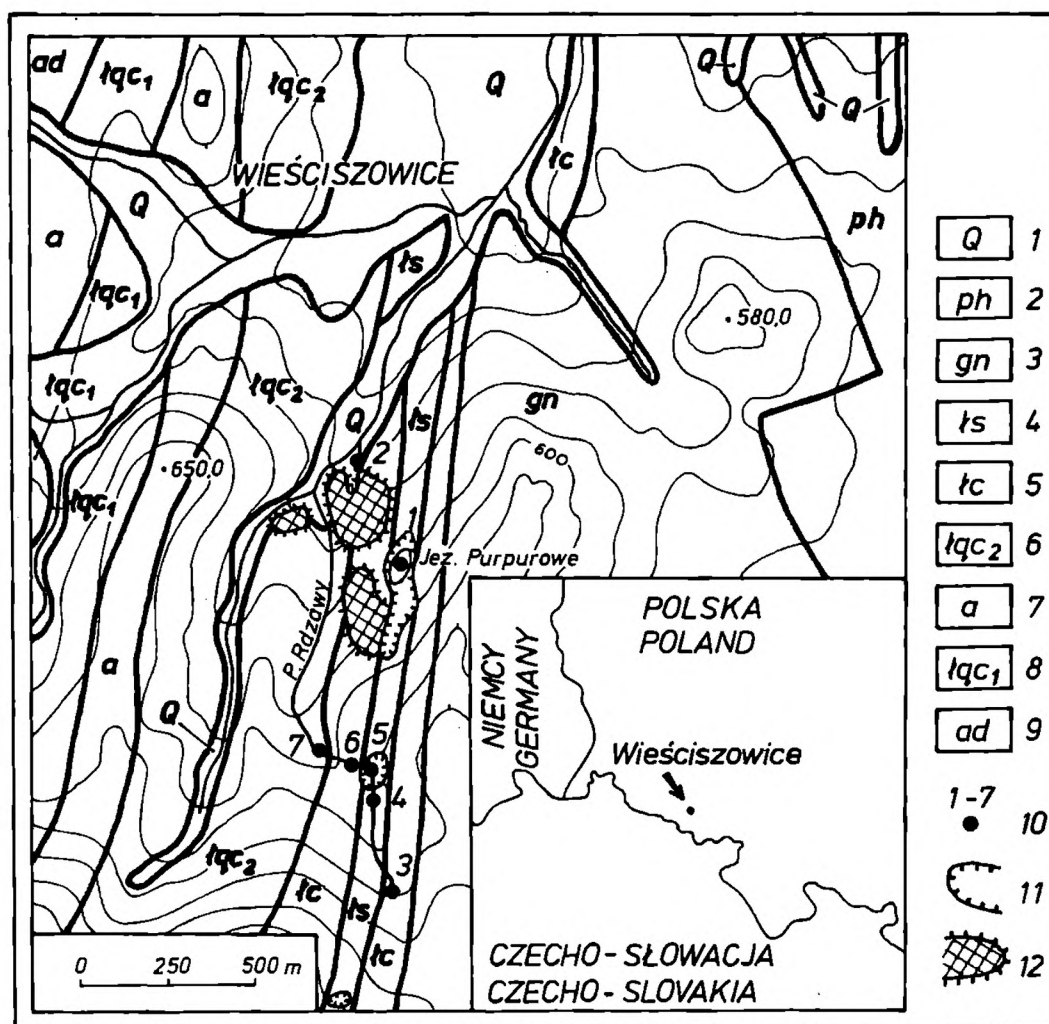


Fig. 1 Szkic budowy geologicznej okolic Wieściszowice (według Berga, 1913) wraz z rozmieszczeniem miejsc opróbowania wód. 1 – czwartorzęd, 2 – fyllity, 3 – gnejsy, 4 – pirytoneśne łupki serycytowo-chlorytowe, 5 – łupki chlorytowe, 6 – włókniste łupki kwarcowo-chlorytowe, 7 – amfibolity, 8 – masywne łupki kwarcowo-chlorytowe, 9 – amfibolity diopsydowe, 10 – miejsca opróbowania wód, 11 – kamieniołomy, 12 – hałdy

Fig. 1 Geological sketch of the environs of Wieściszowice (after Berg, 1913) and localization of water sampling sites. 1 – Quaternary deposits, 2 – phyllites, 3 – gneisses, 4 – pyrite-bearing sericite-chlorite schists, 5 – chlorite schists, 6 – fibrous quartz-chlorite schists, 7 – amphibolites, 8 – massive quartz-chlorite schists, 9 – diopside amphibolites, 10 – localizations of water sampling sites, 11 – quarries, 12 – heaps

serycytowo-chlorytowe stanowią fragment formacji wulkanitów z Leszczyńca. W opisywanym rejonie kontaktuje ona od zachodu z formacją łupków z Czarnowa na wschodzie natomiast ze zlepieńcami dolnokarbońskimi (kulm) niecki śródsudeckiej. Dominującym typem litologicznym są tu łupki chlorytowe i kwarcowo - chlorytowe tworzące wychodnie o rozciągłości południkowej. Wśród nich występuje pakiet skał stanowiących właściwą serię złożową.

Składa się ona z naprzemianległych warstw o miąższości od kilku do kilkunastu centymetrów, zbudowanych z różnych litologicznie odmian łupków krystalicznych.

Skały serii złożowej można prześledzić na odcinku ok. 4 km, od Wieściszowic na północy, aż po Wielką Kopę na południu, w pasie wychodni o szerokości ok. 200 m (Fig. 1). Dalej ku południowi łupki pirytonośne stopniowo wyklinowują się i zanikają. Seria złożowa o miąższości ok. 150 m, miejscami silnie zafałdowana, zapada ku wschodowi pod zmiennymi kątami od 70-90° w górnej części złoża do ok. 30-50° w części dolnej (Nielubowicz & Jaskólski, 1957). W obrębie złoża wyróżniono szereg odmian petrograficznych łupków krystalicznych, wzajemnie przeławicających się i stopniowo w siebie przechodzących. Tworzą one charakterystyczne zespoły warstw: warstwy stropowe, poziom strefy okruszczowania, warstwy spągowe (Jaskólski, 1964).

Warstwy stropowe zbudowane są z drobnoblaszkowych zielonych łupków chlorytowych i kwarcowo-chlorytowych, niekiedy o strukturze afanitowej. Podstawową masę skały stanowią granoblasty kwarcu otoczone blaszkami chlorytu. Często obserwuje się soczewki i gniazda kalcytu. Lokalnie minerał ten tworzy warstewki rozmieszczone naprzemianległe z laminami kwarcowo-chlorytowymi. Łupki chlorytowe warstw stropowych zawierają śladowe impregnacje drobnodispersyjnego pirytu. Można w nich spotkać również pylastą substancję tufogeniczną oraz drobne listewki albitu.

Skały strefy okruszczowania to głównie laminowane łupki serycytowo-chlorytowe impregnowane w różnym stopniu pirytem. Krystaloblasty pirytu o wymiarach 1-5 mm otoczone są masą złożoną z chlorytu i kwarcu. Serycytyzacja chlorytu najwyraźniej zaznacza się w strefach o największym natężeniu okruszczowania. Materiał tufogeniczny tworzy niekiedy warstewki podkreślające laminację skały. Skład chemiczny tych skał przedstawia się następująco:

SiO₂ – od 44,50 do 77,05%, Al₂O₃ – od 3,91 do 18,70%,

Fe₂O₃ – od 1,10 do 7,02%, CaO – od 1,40 do 7,84%,

MgO – od 2,41 do 9,57%, K₂O – od 0,17 do 0,75%,

CO₂ – od 0,80 do 5,68%, H₂O – od 2,25 do 8,16%,

FeS₂ – od 1,78 do 16,73%, (Wrzodak, 1962).

W łupkach strefy okruszczowania pirytowi towarzyszą niewielkie ilości galeny, sfalerytu i chalkopirytu. Pospolita jest również epigenetyczna bezkruszcowa mineralizacja kwarcowa. Żyły i gniazda mlecznobiałego kwarcu zawierają jedynie śladowe ilości pirytu w brzeżnych strefach objętych procesami metasomatycznymi. W innym typie żył kwarcowych Piestrzyński i Salamon (1977) stwierdzili kilkietapową polimetaliczną mineralizację kruszczową reprezentowaną przez siarczki Fe, Cu, Zn, Pb oraz siarkosole antymonowe Cu i Pb. Okruszczowane łupki serycytowe podścielone są pakietem skał o charakterze kataklazytu (warstwy spągowe). Są to słabo laminowane afanitowe łupki chlorytowe z kalcytem, zawierające rozkruszone ziarna kwarcu i skaleni tkwiące w masie podstawowej składającej się z chlorytu, muskowitu (hy-

dromiki), kwarcu, epidotu, pirytu i tlenków żelaza. We wschodniej części kamieniołomu północnego występują złupkowacone skały określone jako schlorytyzowane amfibolity. Tworzą one nieciągłą warstwę o miąższości ok. 3 m, występującą pomiędzy zespołem warstw spągowym a środkowym. Głównymi minerałami tych skał są aktynolit oraz produkty jego rozpadu: chloryt, epidot i kalcyt oraz rzadziej diopsyd, hornblenda, ortoklaz i kwaśne plagioklasy.

MINERAŁY SIARCZANOWE STREFY UTLENIEŃ

W wietrzejących łupkach pirytowych oraz ilastych produktach wietrzenia osadzonych na dnie Purpurowego Jeziora i Potoku Rdzawego metodami rentgenograficznymi stwierdzono obecność detrytycznych, niezmiennych składników łupków (kwarcu, serycytu i chlorytu), goethytu nadającego zwietrzelinie rdzawe zabarwienie oraz illitu i kaolinitu.

Na odsłoniętych powierzchniach skał niektórych części kopalni znaleziono urozmaiconą paragenzę hipergenicznych minerałów siarczanowych. Występują one w postaci drobnokrystalicznych, wielobarwnych naskorupień i wykwitów pokrywających ściany wyrobisk, znajdowano je także na hałdach w sąsiedztwie kopalni. Większość siarczanowych minerałów strefy utlenienia jest dobrze rozpuszczalna w wodzie i zachowuje się tylko w bardzo kwaśnym środowisku tworzącym się wokół utlenionych siarczków. Siarczany krystalizują tylko w warunkach niskiej wilgotności, ulegając rozpuszczeniu i odprowadzeniu pod wpływem opadów atmosferycznych. W suchym środowisku niektóre z nich ulegają z kolei częściowej dehydratacji i przeobrażają się w fazy mniej uwodnione. Próbkami minerałów ze strefy utlenienia złoża łupków w Wieściszowicach pobrano w okresie bezdeszczowym i starannie zabezpieczono przed zmianami wilgotności i wpływem warunków zewnętrznych.

W badanej paragenzie stwierdzono występowanie: gipsu, copiapitu, pickeringitu, fibroferrytu, slavikitu, alunogenu i epsomit (Fig. 2). Lista ta nie jest prawdopodobnie kompletna i można oczekiwać jej uzupełnienia w trakcie dalszych badań. Dotychczas z Wieściszowic opisano tylko copiapit i halotrichit (Kubisz, 1964). Fibroferryt, slavikit i pickeringit nie były dotychczas znane z terenu Polski.

Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ jest w Wieściszowicach pospolitym minerałem strefy utlenienia. Z powodu rozpuszczalności mniejszej od innych siarczanów, jest on najbardziej z nich trwały w tym środowisku. W wilgotniejszych strefach wyrobiska, gips tworzy samodzielne duże skupienia zbudowane z kilkumilimetrycznymi igielkowatymi kryształami.

W strefie utlenienia badanego złoża często spotykanym siarczanem żelaza jest copiapit. Minerał ten o zmiennym składzie chemicznym można określić wzorem: $\text{XFe}_4 [\text{OH}(\text{SO}_4)_3]_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, gdzie X oznacza Fe, Mg, Al, Cu, Mn, Zn i inne (Zodrow, 1980). Według Kubisza (1964) w Wieściszowicach wystę-

ujawniają tabliczkowaty pokrój drobnych trygonalnych kryształów slavikitu. Pełniejsza charakterystyka mineralogiczna slavikitu, fibroferrytu i pickeringitu została zamieszczona w oddzielnej pracy (Parafiniuk, 1991).

W najbardziej suchych miejscach kopalni znaleźć można białe, spilśnione skupienia epsomitu $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Minerale ten przy wzroście wilgotności łatwo ulega rozprowadzeniu i odprowadzeniu, a w suchym powietrzu częściowo odwadnia się i przechodzi w heksahydryt $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Występowanie alunogenu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ stwierdzono jedynie na dyfraktogramach niektórych próbek fibroferrytu lub copiapitu. Oddzielnych skupień alunogenu nie udało się znaleźć, nie można więc podać bliższej charakterystyki tego minerału.

Opisana parageniza siarczanów strefy utlenienia złoża łupków piritowych w Wieściszowicach zawiera minerały reprezentujące zaawansowane stadium procesu utleniania. Nie znaleziono minerałów tworzących się bezpośrednio z utleniania pirytu, jak rozenit lub melanteryt, gdyż siarczany żelaza dwuwartościowego w warunkach wysokiego potencjału redox, szybko utleniają się i przeobrażają w bardziej trwałe połączenia.

Znalezione minerały utworzyły się w efekcie oddziaływania chemicznego roztworów zawierających siarczany żelaza i kwas siarkowy, powstające w trakcie utleniania pirytu, na minerały płone. Reakcja kwaśnych roztworów z kalcytem, obecnym w łupkach, umożliwia krystalizację gipsu. Natomiast rozkład najpospolitszego minerału łupków – chlorytu tłumaczy obecność wielu siarczanowych minerałów magnezu, w tym magnezowej odmiany copiapitu. Rozkład ten uwalnia także pewne ilości glinu, które wiązane są w pickeringicie i w alunogenie. Opisane minerały mogły wielokrotnie przechodzić cykle rozpuszczania i rekrytalizacji w zależności od warunków atmosferycznych. Doprowadziło to do ich częściowego rozdzielania według stopnia rozpuszczalności w wodzie.

Wraz z migracją składników poza strefę utlenienia łupków następuje stopniowy spadek kwasowości środowiska i stężenia roztworów. W takich warunkach siarczany zawierające w swoim składzie żelazo przeobrażają się w najtrwalszy z nich copiapit, który z kolei ulega hydrolizie przekształcając się ostatecznie w goethyt. Rola faz mineralnych w kształtowaniu składu chemicznego wód zostanie omówiona w rozdziale następnym.

HYDROGEOCHEMIA STREFY UTLENIEŃ

Na terenie dawnej kopalni pirytu w Wieściszowicach oraz w jej bezpośrednim otoczeniu przeprowadzono opróbowanie występujących tam wód naturalnych. Miejsca poboru próbek pokazano na Figurze 1. Wyniki pomiarów oraz oznaczeń składników wód przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela – Table 1

Cechy fizyko-chemiczne i skład badanych prób wód z Wieściszowic
 Physico-chemical properties and composition of studied water samples from Wieściszowice

Cecha Property	Próbki wód (Samples)						
	1	2	3	4	5	6	7
Mineralizacja Mineralization (mg/dm ³)	2397,7	3366,5	124,4	192,2	188,2	227,3	181,3
pH	2,84	2,98	5,08	4,98	4,99	3,96	5,28
Eh (mV)	682	626	582	581	594	666	604
T (°C)	10,5	11,0	8,5	10,5	10,0	9,0	10,0
Składniki Components (mg/dm ³)							
Ca	224,0	333,0	18,2	21,9	22,6	30,5	29,8
Mg	108,0	183,0	4,6	10,0	9,9	12,3	9,4
Fe _{calc.} (total)	183,0	213,0	0,39	0,24	0,67	0,93	0,14
Al	51,5	67,2	0,4	3,3	2,5	1,8	0,6
Na	5,0	5,65	4,16	4,48	4,34	4,26	4,06
K	0,19	0,46	0,37	0,32	0,35	0,39	0,43
Mn	1,96	4,95	0,03	0,24	0,19	0,26	0,19
Li	0,032	0,04	<0,001	0,002	0,005	0,003	0,003
Sr	0,2	0,41	0,02	0,03	0,03	0,04	0,04
Cu	1,68	2,0	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01
Pb	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Ni	0,2	0,23	<0,02	0,03	<0,02	<0,02	<0,02
Zn	0,37	0,60	<0,02	0,04	0,03	0,04	<0,02
NH ₄	0,8	0,62	0,23	0,23	0,31	0,64	0,17
SO ₄	1733,0	2468,0	51,0	102,0	95,0	129,0	97,0
Cl	n.w.	n.w.	4,0	4,0	5,0	6,0	5,0
SiO ₂	83,0	83,0	18,0	26,0	25,0	24,0	13,0
HCO ₃	n.w.	n.w.	9,15	9,15	12,2	9,15	9,15
F	1,86	1,96	0,04	0,31	0,29	0,36	0,21
NO ₃	5,2	5,2	13,8	10,0	9,8	7,7	12,1
NO ₂	0,13	0,11	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01

n.w. – nie wykryto (not found)

Określono stan nasycenia wód względem poszczególnych faz mineralnych przy wykorzystaniu programu komputerowego WATEQF (Plummer *et al.*, 1976). Za Deutsch'em *et al.*, (1982) przyjęto, że stanowi równowagi w danym systemie częściowym odpowiadają wartości wskaźnika nasycenia – SI (Saturation Index) mieszczące się w przedziale $\pm 5\% \log K$.

$$SI = \log(IAP/KT)$$

gdzie: IAP – iloczyn jonowy liczony na podstawie aktywności substancji biorących udział w reakcji; KT – stała równowagi reakcji dla danej temperatury wody. Założenie takie pozwala uwzględnić fakt, że wahania wartości wskaźnika nasycenia SI wokół zera dla wód będących w równowadze z danym minerałem wzrastają z wielkością rozpuszczalności dla tej fazy (Jenne *et al.*, 1980).

Na badanym obszarze system wodonośny składa się z dwóch poziomów. Wyróżniono rumoszowy poziom wód podziemnych i głębiej występujący, poziom szczelinowy (Michniewicz, 1980).

Wody podziemne reprezentuje jedynie próbka 3, pobrana ze źródła. Wypływa ona z poziomu rumoszowego w sąsiedztwie wychodni pirytonośnych łupków serycytowo-chlorytowych. Pozostałe próbki pobrano z wód powierzchniowych. Głębiej występujących wód podziemnych nie opróbowano ze względu na brak otworów studziennych.

Wyniki analiz chemicznych wskazują, że wody z Purpurowego Jeziorka (próbka 1) i z wypływu z hałdy przerobionych łupków pirytonośnych (próbka 2) różnią się wyraźnie składem od pozostałych (Tab.1). Ciekawym obiektem jest bezodpływowe Purpurowe Jeziorko zajmujące dno północnego wyrobiska kopalni. Woda tego zbiornika jest silnie zakwaszona kwasem siarkowym. Charakteryzuje się ona wysoką mineralizacją i czerwono-brunatnym zabarwieniem pochodzącym od zawartych w niej związków żelaza. Z wody odparowywanej w temperaturze pokojowej wykrystalizował gips, a z ostatniej porcji roztworu także lausenit $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ i nieco innych siarczanów. Próbki pobrane z Potoku Rdzawego (3-7) reprezentują wody pochodzące z drenowanego poziomu rumoszowego. Poziom ten charakteryzuje się intensywną wymianą, co powoduje niską mineralizację wód. Ich skład chemiczny ilustruje wstępny etap przyjmowania charakteru hydrochemicznego specyficznego dla stref utleniania siarczków. Próbki 1 i 2 prezentują skład wynikający ze znacznie dalej idącego zaawansowania procesów geochemicznych.

Na istnienie regionalnych anomalii w koncentracjach szeregu składników wód podziemnych (Ca, Mg, Fe, SO_4 , HCO_3 , Cl, Zn, Rn) w okolicach Wieściszowic wskazywał Michniewicz (1981). Stężenie anomalne, ponad określone przez wymienionego autora wartości tła hydrogeochemicznego, potwierdziła analiza wody ze źródła (próbka 3) jedynie w odniesieniu do żelaza.

Analizowane wody ujawniają szereg cech typowych dla wód występujących w strefach utlenienia złóż siarczków. Specyfikę składu wód na bada-

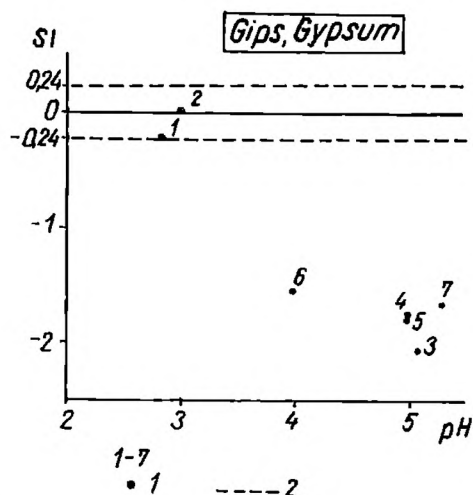


Fig. 3 Wskaźnik nasycenia (SI) wód względem gipsu w funkcji pH. 1 – numery próbek wód, 2 – granice przedziału wartości SI odpowiadającego trwałości materiału

Fig. 3 Saturation index (SI) of gypsum plotted vs. pH. 1 – numbers of water samples, 2 – limits of range of disequilibrium indices values referring to stability of mineral

znik ten jest niższy od 2 (Płochniewski & Ważny, 1971). W rozpatrywanym przypadku niska jego wartość wynika z łatwości ługowania magnezu z rozkładających się chlorytów oraz z wysokiej rozpuszczalności siarczanów zawierających magnez.

Wapń w wodach pochodzi z rozkładu węglanów, głównie kalcytu oraz w mniejszym stopniu plagioklazów. Koncentracje wapnia kontrolowane są przez gips będący pospolitym minerałem wtórnym w tym środowisku. Woda ze źródła (próbka 3) oraz pozostałe pobrane wzdłuż potoku wykazują stan niedosycenia względem gipsu (Fig. 3), wywołany zbyt krótkim czasem kontaktu ze środowiskiem skalnym. Próbka 1 z racji odpowiednio długiego kontaktu i próbka 2 ze względu na reagowanie z rozdrobnionym materiałem, osiągnęły stan nasycenia wobec tego minerału.

Źródłem magnezu w wodach jest przede wszystkim rozpad nietrwałych w istniejących warunkach chlorytów oraz rzadziej występującego talku (Fig. 4). Część uruchamianego magnezu wchodzi w skład występujących w strefie utlenienia siarczanów. Z racji dużej rozpuszczalności w wodzie są one nietrwałe i mogą ulegać rozpuszczaniu przez opady atmosferyczne.

Stężenia sodu w wodach (4,1-5,6 mg/l) są wyraźnie niższe od średnich koncentracji w wodach gruntowych na obszarach klimatu umiarkowanego (23,8 mg/l) (Macioszczyk, 1987) i nie wykazują istotnej zmienności. Zawarty w wodach sól pochodzi z rozkładu kwaśnych plagioklazów i serycytu. Obli-

nym obszarze determinuje przede wszystkim proces utleniania pirytu, wywołujący znaczny wzrost kwasowości (do pH poniżej 3) oraz chemizm skal otoczenia.

Wszystkie próbki reprezentują typ wód siarczanowo-wapniowo-magnezowy (według klasyfikacji Szczukariewa-Prikońskiego). Wśród kationów zdecydowanie przeważają wapń i magnez. W próbkach 3-7 kationy te stanowią od 85 do 91% mval. W wodach 1 i 2 o znacznie wyższej mineralizacji od pozostałych, poza wapniem i magnezem (sumarycznie 56-62% mval) znaczące koncentracje osiąga żelazo (20-26% mval) i glin (ok. 15% mval).

Badane wody charakteryzują się niskim stosunkiem rCa/rMg wynoszącym od 1,1 do 2,4. Stosunek ten obniża się wraz ze wzrostem aktywności jonu siarczanowego. Na obszarze Polski rzadko spotyka się wody, dla których wska-

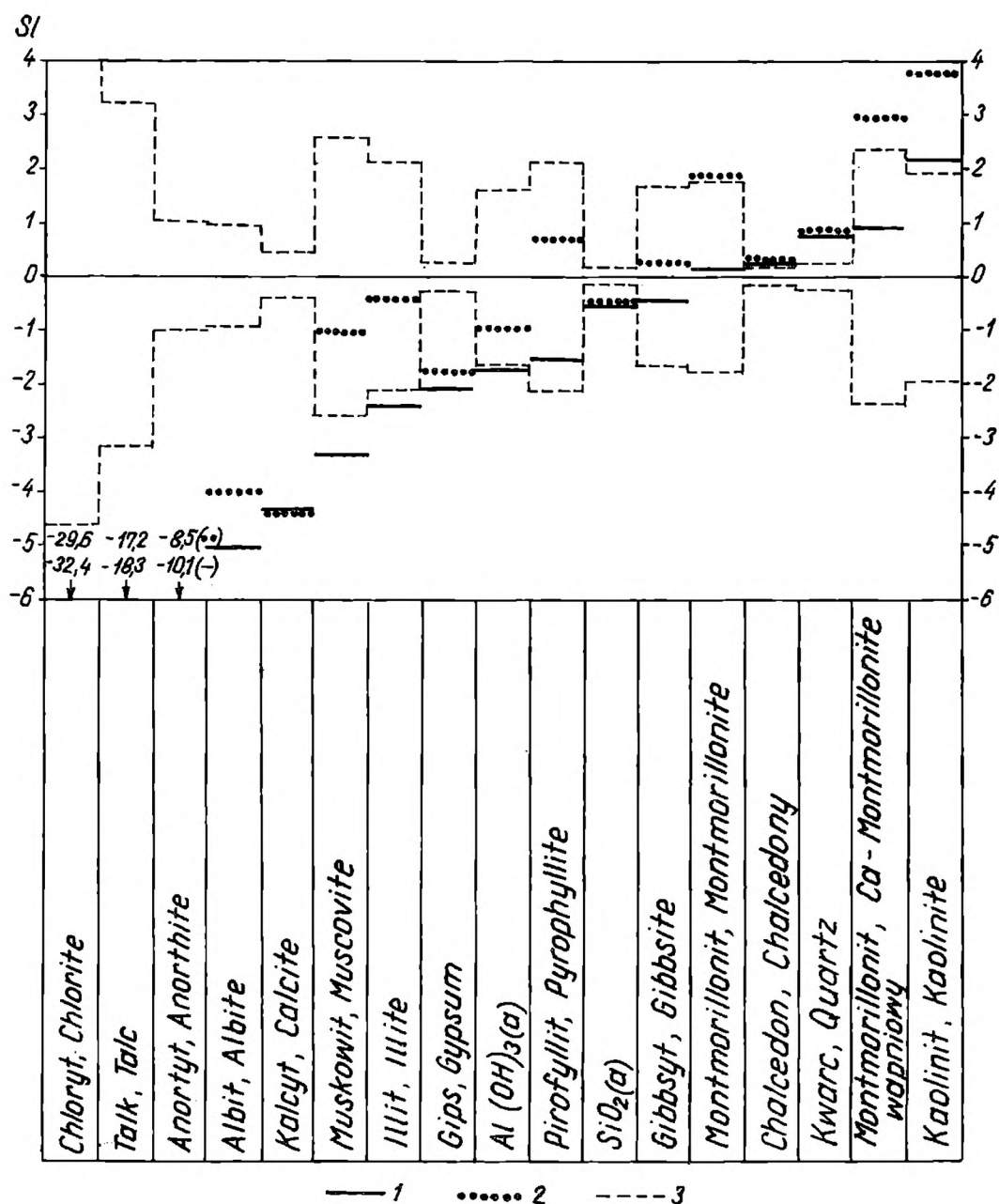


Fig. 4 Wskaźniki nasycenia (SI) wód ze źródła (próbka nr 3) i z Potoku Rdzawego (próbka nr 4) względem wybranych minerałów. 1 – próbka nr 3, 2 – próbka nr 4, 3 – granice przedziału wartości SI odpowiadającego trwałości poszczególnych faz mineralnych

Fig. 4 Saturation indices (SI) for spring water (sample no. 3) and water from Potok Rdzawy stream (sample no. 4) with respect to selected minerals. 1 – water sample no. 3, 2 – water sample no. 4, 3 – limits of range of SI values corresponding to stability of individual mineral phases

czenia programu wskazują, że minerałami regulującymi zawartość Na w wodach są prawdopodobnie montmorillonity.

W wietrzejących łupkach potas występuje w ilościach śladowych. Badane wody zawierają go w granicach 0,19-0,46 mg/l, przy średniej zawartości w wodach podziemnych strefy ługowania skał w klimacie umiarkowanym 3,04 mg/l (Macioszczyk, 1987). Przypuszczalnie najważniejszym źródłem potasu w wodach jest przekształcenie serycytu w illit, czemu towarzyszy uwalnianie pewnych ilości tego pierwiastka. Fazą odpowiedzialną za regulację zawartości potasu w wodach jest zapewne illit. Wyniki obliczeń programu WATEQF wskazują, że większość badanych wód jest niedosycona względem muskowitu, nasycona względem illitu i montmorillonitu oraz przesycona w stosunku do kaolinitu. Wartość wskaźnika nasycenia SI, przykładowo wybranych wód względem niektórych minerałów pokazuje Figura 4.

Istotne znaczenie ma w rozpatrywanych warunkach hydrogeochemia krzemu i glinu, gdyż hydrolityczny rozkład glinokrzemianów poza uwalnianiem tych dwóch pierwiastków wpływa także bezpośrednio na koncentracje w wodach szeregu innych elementów (Mg, Ca, K, Na, Li, F).

Oznaczone w wodach zawartości SiO_2 są wyższe od wartości średnich dla wód gruntowych – ok. 14 mg/l (Macioszczyk, 1987). Znaczna różnica występuje między wodami z potoku (próbki 3-7) zawierającymi 13-26 mg SiO_2 /l, a wodami o wyższej mineralizacji (próbki 1, 2) o zawartości 83 mg/l. Obliczenia programu wskazują, że wszystkie próbki są przesycone względem kwarcu. Interesujące, że próbki 1 i 2 zawierają na tyle dużo SiO_2 , że wykazują stan nasycenia względem krzemionki amorficznej (Fig. 5). Kilkunastokrotnie wyższa rozpuszczalność krzemionki amorficznej niż kwarcu, powoduje, że prawie wszystkie współczesne wody naturalne są praktycznie niedosycone

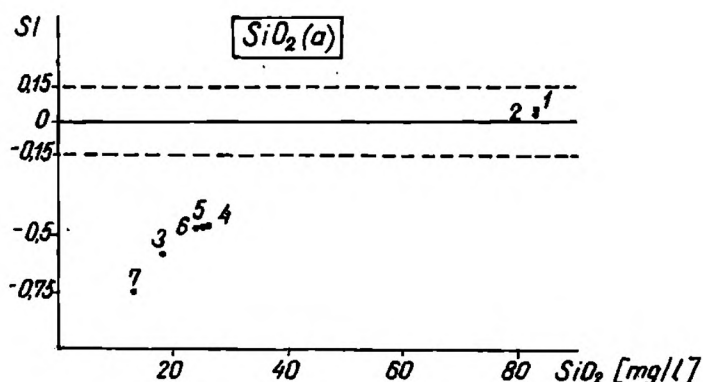


Fig. 5 Wskaźnik nasycenia (SI) wód względem krzemionki amorficznej w funkcji koncentracji SiO_2 . Objasnienia jak na fig. 3

Fig. 5 Amorphous silica saturation index (SI) plotted vs. silica concentrations. Explanations as in Fig. 3

względem krzemionki amorficznej (Posochow, 1982). Względnie wysokie, podobne do stwierdzonych w próbkach 1 i 2, stężenia SiO_2 były już notowane w kwaśnych wodach strefy utlenienia złóż siarczkowych (Geologia Armianskiej SSR, 1974; Kucewa & Konowalow, 1975). Rozpuszczalność krzemu w próbkach 3-7 regulowana jest przypuszczalnie przez minerały ilaste (illit, montmorillonity) a w próbkach 1 i 2 o wysokiej mineralizacji przez krzemionkę amorficzną.

Wyniki obliczeń wskazują na trwałość w warunkach strefy utlenienia takich minerałów ilastych, jak illit, montmorillonity, kaolinit.

W próbkach wody 1 i 2 napotkano wysokie stężenia Al (51,5-67,2 mg/l), charakterystyczne dla stref utlenienia złóż siarczkowych. W pozostałych próbkach zawartość glinu nie przekracza 3,3 mg/l i jest nieznacznie wyższa niż przeciętna w wodach gruntowych. Koncentracje glinu w wodach zależą od szeregu czynników, takich jak: pH, rodzaj występujących minerałów glinu (wodorotlenki, krzemiany, siarczany i in.), procesy wymiany kationów, powstawanie rozpuszczalnych kompleksów (Bache, 1986). Na Figurze 6 przedstawiono badane wody na tle aktywności jonu Al w funkcji pH dla kilku minerałów. Wynika stąd, że próbki wody oznaczone numerami 3, 4, 5, 7, są w równowadze z amorficznym wodorotlenkiem glinu. Punkty odpowiadające próbkom 1, 2, 6, leżą w polu wskazującym na trwałość kaolinitu oraz zasadowych siarczanów glinu. Podobne wnioski wynikają z obliczeń programu WATEQF. Przy $\text{pH} < 4,5$ o

koncentracjach Al w wodach decydują praktycznie koncentracje jonów siarczanowych, zaś przy $\text{pH} < 4$ mogą krystalizować siarczany glinu kontrolujące rozpuszczalność tego pierwiastka (Eriksson, 1981). W badanych wodach charakteryzujących się niskimi wartościami pH, zawartości glinu regulowane są przez minerały ilaste i siarczany glinu w zależności od lokalnych warunków środowiska. Badania mineralogiczne potwierdzają występowanie w strefie utlenienia łupków pirytowych w Wieściszowicach siarczanowych minerałów glinu.

Wody z potoku drenującego poziom rumoszkowy (próbki 3-7) mają stężenia żelaza nie odbiegające od przeciętnych dla wód gruntowych. W wodach z Purpurowego Jeziora w ka-

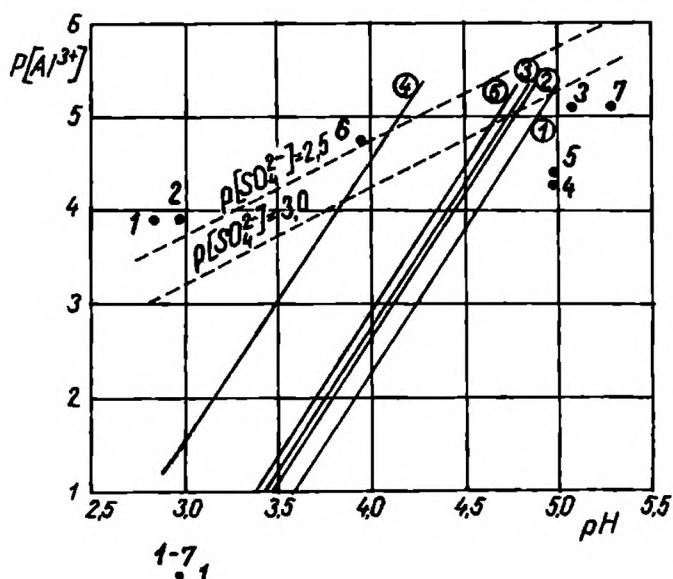


Fig. 6 Aktywność jonu glinowego w funkcji pH roztworu w równowadze z mineralami glinu (według Erikssona, 1981; van Breemen'a, 1973). Linie ciągłe: ① – amorficzny wodorotlenek glinu, ② – mikrokrystaliczny gibbsyt, ③ – gibbsyt, ④ – kaolinit $p[\text{SiO}_2]=3,5$, ⑤ – halloizyt $p[\text{SiO}_2]=3,5$. Linie przerywane – zasadowy siarczan glinu dla wybranych aktywności jonu siarczanowego; 1 – numery próbek wód

Fig. 6 The activity of aluminium ion as a function pH in solutions in equilibrium with different solid aluminium compounds (after Eriksson, 1981; van Breemen, 1973). Solid lines: ① – amorphous aluminium hydroxide, ② – microcrystalline gibbsite, ③ – gibbsite, ④ – kaolinite $p[\text{SiO}_2]=3,5$, ⑤ – halloysite – $p[\text{SiO}_2]=3,5$. Broken lines – basic aluminium sulfate for selected sulfate ion activities indicated; 1 – numbers of water samples

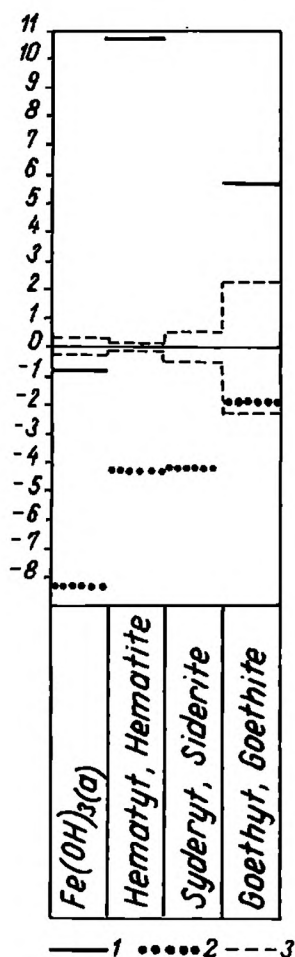


Fig. 7 Wskaźniki nasycenia (SI) wód ze źródła (próbka nr 3) i z Jeziora Purpurowego (próbka nr 1) względem wybranych minerałów żelaza. 1 – próbka nr 3, 2 – próbka nr 1, 3 – jak na fig. 4

Fig. 7 Saturation indices (SI) for spring water (sample no. 3) and water from Jezioro Purpurowe pond (sample no. 1) versus selected iron minerals. 1 – water sample no. 3, 2 – water sample no. 1, 3 – as in Fig. 4

mieniołomie północnym (próbka 1) oraz z wypływu z hałdy (próbka 2) koncentracje żelaza są bardzo wysokie, typowe dla kwaśnych wód stref wietrzenia siarczków, osiągające 183-213 mg/l. Za regulację rozpuszczalności Fe odpowiedzialne są trwałe w tych warunkach wodorotlenki (Fig. 7) oraz występujące w strefie utleniania pirytu siarczanowe minerały żelaza. Żelazo pochodzące z utleniania pirytu jest transportowane ze strefy wietrzenia w formie siarczanowej i wytrącane w postaci wodorotlenków przy spadku kwasowości roztworów. Zawartości manganu w wodach (z wyjątkiem źródła wypływającego poza strefą złożową) są zdecydowanie wyższe od typowych dla wód gruntowych i wynoszą od 0,19 do 4,95 mg/l. Źródłem manganu są zapewne węglany, jak również piryt, w którym pierwiastek ten stanowi do-

mieszkę. Nie wykluczony jest także związek manganu z warstewkami i gniazdami substancji tufogenicznej spotykanej w łupkach. Ługowaniu manganu sprzyja w badanych warunkach niskie pH wód. Wszystkie próbki są niedosycone względem rozpatrywanych faz mineralnych zawierających mangan.

Zawartości strontu i litu nie przekraczają stężeń najczęściej spotykanych w nisko zmineralizowanych wodach podziemnych i wynoszą Sr – 0,02-0,41 mg/l, Li – 0,002-0,04 mg/l.

Wśród anionów w badanych wodach dominują siarczany (od ok. 70 do ponad 99% mval). Pochodzą one z utleniania pirytu i innych występujących w złożu siarczków. Koncentracje chlorków (ok. 5 mg/l) są nieco niższe od przeciętnych dla niezanieczyszczonych wód gruntowych.

Stężenia wodorowęglanów są bardzo niskie (ok. 10 mg/l), a w próbkach 1 i 2 ich brak, co wynika z ich niskiego pH. Fluor przechodzący do wód zapewne w wyniku przeobrażeń sercytu, występuje w ilościach 0,04-1,96 mg/l, przy czym w anion ten bogatsze są wody o wyższej mineralizacji (próbki 1 i 2).

W wodach Potoku Rdzawego metale ciężkie występują w koncentracjach rzędu 0,0n mg/l. Próbkę z Purpurowego Jeziora w wyrobisku północnym i z wypływu z hałdy są wyraźnie wzbogacone w metale ciężkie. Zakwaszenie

wód kwasem siarkowym tworzącym się podczas utleniania pirytu i innych siarczków sprzyja przechodzeniu tych pierwiastków do roztworu. Na badanym obszarze miedź występuje w chalkopirycie, bornicie oraz jako domieszka w pirycie. Mimo intensywnej wymiany wód w poziomie rumoszowym oraz wpływu sorbcji, stężenie miedzi w próbkach z potoku przekracza wartości charakterystyczne dla wód gruntowych. W pozostałych wodach (próbki 1, 2) koncentracje są jeszcze wyższe osiągające wielkości 1,68-2,0 mg/l, typowe dla stref wietrzenia złóż siarczków (Owczynn timer, 1970). Głównym źródłem cynku jest sfaleryt znajdujący się w epigenetycznych żyłach kwarcowych. Jako domieszka metal ten występuje także w pirycie. Pochodzący z utlenienia siarczków cynk łatwo migruje w zakwaszonych wodach. Wody potoku zawierają go w ilościach odpowiadających zawartościom najczęściej spotykanym w strefie utleniającej. Próbki 1 i 2 są wzbogacone w cynk i zawierają odpowiednio 0,37 i 0,6 mg/l. Nikiel stanowiący domieszkę w pirycie przechodzi do wód w trakcie jego utleniania. Podobnie jak cynk, energicznie migruje w warunkach kwaśnych i utleniających. Z powodu intensywnej sorbcji przez minerały ilaste i wodorotlenki żelaza, zawartości tego metalu w wodach są jednak zwykle niższe niż cynku. W próbkach 3-7 stwierdzono do 0,03 mg/l, zaś w próbkach 1 i 2 odpowiednio 0,2 i 0,23 mg/l niklu. Ołów w złożu łupków pirytowych występuje w sporadycznie spotykanej galenie. W niewielkim stopniu podlega on migracji z powodu sorbcji m.in. przez minerały ilaste i wodorotlenki żelaza. We wszystkich badanych wodach koncentracje Pb wynoszą poniżej 0,02 mg/l, co odpowiada stężeniom powszechnie spotykanym w pozbawionych zanieczyszczeń wodach podziemnych.

PODSUMOWANIE

Badania strefy utlenienia złoża łupków pirytowych w Wieściszowicach pozwoliły dokładniej określić przebieg procesów wietrzeniowych. Wyniki badań hydrogeochemicznych i mineralogicznych uzupełniają się, pozwalając pełniej scharakteryzować specyficzne pod względem geochemicznym środowisko, jakie kształtuje się wokół wietrzącego złoża. Ujawniły one wyraźny wpływ charakteru skał otoczenia na chemizm wód i produktów wietrzenia.

Głębokie rozcięcie i zdrenowanie górotworu w wyniku działalności górniczej spowodowało znaczny wzrost miąższości stref aeracji i utleniania oraz zintensyfikowało procesy wietrzenia.

Utlenianie pirytu oraz innych rzadko występujących minerałów kruszcowych powoduje uruchamianie żelaza i chalkofilnych metali ciężkich oraz silne zakwaszenie środowiska kwasem siarkowym. Wyciska to wyraźne piętno na kierunkach dalszych przeobrażeń geochemicznych w strefie wietrzenia, intensyfikując hydrolityczny rozpad wielu występujących w złożu minerałów.

Wymienione procesy odpowiedzialne są także za kształtowanie specyfiki składu chemicznego wód.

Kwaśne roztwory są agresywne względem mniej odpornych minerałów płonnych, zwłaszcza kalcytu i chlorytu. Ich rozpad dostarcza znacznych ilości wapnia, magnezu, glinu i krzemionki. Część metali jest wiązana w strukturach hipergenicznych minerałów siarczanowych. Jednakże nietrwałość i na ogół dobra rozpuszczalność siarczanów w wodzie jest przyczyną tylko krótkotrwałego unieruchamiania tychże pierwiastków w strefie wietrzenia.

Charakterystyczne dla badanego obszaru niskie aktywności alkaliów w wodach wynikają ze znacznej odporności chemicznej głównego ich nośnika, sercytu. Tłumaczy to brak w wietrzejących łupkach pirytonośnych, minerałów tak charakterystycznych dla stref utleniania siarczków, jak jarosyty lub ałunit, mimo, że są one trudno rozpuszczalne w wodzie i powinny zachować się łatwiej niż inne siarczany.

Zarysowane wyżej procesy powodują, że infiltrujące poprzez strefę utlenienia opady atmosferyczne wzbogacają się w produkty hydrolizy minerałów. Wśród składników wód dominują siarczany, wapń i magnez. W wodach pozostających w dłuższym kontakcie z materiałem skalnym dochodzi także do wyraźnego wzrostu koncentracji Fe, Al, SiO₂, Mn, Cu, Zn, Ni oraz spadku pH do wartości poniżej 3 i wzrostu mineralizacji do ponad 3000 mg/l.

Opierając się na wynikach analiz chemicznych wód, obliczeniach programu WATEQF oraz badaniach minerałów strefy wietrzenia można określić ważniejsze fazy mineralne regulujące stężenia składników w wodach. Wyniki prac wskazują, że tworzące się w strefie utlenienia minerały ilaste (illit, montmorillonity, kaolinit) kontrolują stężenia krzemionki, glinu, sodu i potasu. Jednakże w wodach o pH poniżej 3 koncentracje krzemionki limitowane są przez krzemionkę amorficzną, zaś glinu (poza minerałami ilastymi) także przez siarczany glinu. Stężenia wapnia w badanych wodach reguluje gips, żelaza – wodorotlenki, głównie goethyt, choć w środowiskach silnie kwaśnych dużą rolę mogą odgrywać także siarczany.

Przedstawiona powyżej krótka charakterystyka przeobrażeń geochemicznych w strefie wietrzenia łupków pirytonośnych ma charakter wstępny i stanowi podsumowanie przeprowadzonych badań hydrogeochemicznych i mineralogicznych. Zweryfikowanie roli poszczególnych minerałów jako źródeł składników wód wymaga dalszych szczegółowych badań mineralogicznych, zwłaszcza w odniesieniu do minerałów ilastych.

LITERATURA CYTOWANA – REFERENCES

- Bache, B. W., 1986. Aluminium mobilization in soils and waters. *J. Geol. Soc.*, 143: 699 – 706.
Berg, B., 1913. *Geologische Karte von Preussen und benachbarten Bundesstaaten. Bl. Kupferberg.*
van Breemen, N., 1973. Calculation of ionic activities in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37: 101 – 107.
Deutsch, W. J., Jenne, E. A. & Krupka, K. M., 1982. Solubility equilibria in basalt aquifers: The Columbia Plateau, Eastern Washington, USA. *Chem. Geol.*, 36: 15 – 34.

- Eriksson, E., 1981. Aluminium in groundwater. Possible solution equilibria. *Nordic Hydrology*, 12: 43 – 50.
- Gieologia Armianskiej SSR*, vol. VIII. *Gidrogieologija*. Erevan. Izd. AN ASSR, 1974.
- Jaskólski, S., 1964. Złoże łupków pirytonośnych w Wieściszowicach na Dolnym Śląsku i próba wyświetlenia jego genezy. On the origin of pyrite schists at Wieściszowice (Lower Silesia). *Rocz. Pol. Tow. Geol.*, 34: 29 – 63.
- Jenne, E. A., Ball, J. W., Burchard, J. M., Vivit, D. V. & Barks, J. H., 1980. Geochemical modeling: apparent solubility controls on Ba, Zn, Cd, Pb, and F in waters of the Missouri Tri-state mining area. In: Hemphill, D. D. (Editor), *Trace Substances in Environmental Health*, XIV. University of Missouri, Columbia, Mo, pp. 353 – 361.
- Kubisz, J., 1964. Studium siarczanowych minerałów hipergenicznych Polski. Studies on supergene sulphate minerals occurring in Poland. *Prace Geol. PAN, Oddz. w Krakowie*, 26: 73 pp.
- Kucewa, P. P. & Konowalow, G. S., 1975. Zawisimost' chemiczeskowo sostawa podziemnych wód Siewiernowo Kawkaza od sostawa wmieszczajuszczich porod. *Gidrochim. Mat.*, 62: 83 – 95.
- Macioszczyk, A., 1987. *Hydrogeochemia*. Wyd. Geol., Warszawa, 475 pp.
- Michniewicz, M., 1978. *Badania hydrogeochemiczne wschodniej osłony Karkonoszy*. Archiwum PIG. Warszawa. (niepublikowane - unpublished).
- Michniewicz, M., 1980. *Hydrogeologia wschodniej osłony granitu Karkonoszy i zachodniej części niecki śródsudeckiej*. Praca doktorska. Archiwum P.I.G. Warszawa. (niepublikowane - unpublished).
- Michniewicz, M., 1981. Z badań hydrogeochemicznych wschodniej osłony granitu Karkonoszy. Some results of hydrochemical studies on eastern cover of the Karkonosze granite. *Kwart. Geol.*, 25: 185 – 198.
- Nielubowicz, R. & Jaskólski, St., 1957. Materiały do poznania złożeń łupków pirytonośnych w Wieściszowicach i do jego genezy. Materials to the knowledge of pyrite shales deposits in Wieściszowice (Lower Silesia) and their origin. *Przegl. Geol.*, 5: 303 – 310.
- Owczynnikow, A. M., 1970. *Gidrogieochimija*. Izd. Niedra. Moskwa.
- Parafiniuk, J., 1991. Fibroferrite, slavikite and pickeringite from the oxidation zone of the pyrite-bearing schists in Wieściszowice, Lower Silesia. *Mineral. Polon.*, 22: 3 – 15.
- Piestrzyński, A. & Salamon, W., 1977. Nowe dane o polimetalicznej mineralizacji żył kwarcowych w złożu piritu w Wieściszowicach (Dolny Śląsk). New data on polymetallic mineralization of quartz veins in pyrite deposit from Wieściszowice (Lower Silesia). *Kwart. Geol.*, 21: 27 – 35.
- Plummer, L. N., Jones, B. F. & Truesdell, A. J., 1976. WATEQF – Fortran IV version of WATEQ a computer program for calculating chemical equilibrium of natural waters. *U. S. Geol. Surv., Water Resour. Invest.*, WRI 76-13: 61 pp.
- Płochniewski, Z. & Ważny, H., 1971. Wody magnezowe Polski na tle geochemii magnezu. Magnesium waters of Poland in the light of magnesium geochemistry. *Kwart. Geol.*, 15: 209 – 227.
- Posochnow, E. W., 1982. Kriemnistyje, ili silikatnyje wody, ich rasprastranienije i gieniezis. *Gidrochim. Mat.*, 81: 23 – 36.
- Teisseyre, J. H., 1973. Skały metamorficzne Rudaw Janowickich i Grzbietu Lasockiego. Metamorphic rocks of the Rudawy Janowickie and Lasocki Grzbiet ranges. *Geol. Sudetica.*, 8: 7 – 118.
- Wrzodak, J., 1962. *Studium mineralogiczno-geochemiczne strefy utleniania złoża łupków pirytonośnych w Wieściszowicach na Dolnym Śląsku*. Archiwum Inst. Geologii, Mineralogii i Petrografii. Wydziału Geologii Uniw. Warsz. (niepublikowane - unpublished).
- Zodrow, E. L., 1980. Hydrated sulfates from Sydney Coalfield, Cape Breton Island, Nova Scotia, Canada: the copiapite group. *Am. Mineralogist*, 65: 961 – 967.

Summary

THE EFFECTS OF MINERAL ALTERATIONS ON THE CHEMICAL COMPOSITION OF WATERS IN THE WEATHERED ZONE OF PYRITE-BEARING SCHISTS IN WIEŚCISZOWICE, RUDAWY JANOWICKIE MTS., W SUDETES, POLAND

Eligiusz Balcerzak, Dariusz Dobrzyński & Jan Parafiniuk

Sericite-chlorite schists complex, exposed in the vicinity of Wieściszowice (Rudawy Janowickie, SW Poland), is one of the units of metamorphic cover of the eastern margin of Karkonosze granitoid massife. Pyrite contained in these schists was intensively exploited since 18th century till 1925. The present authors' studies were focussed on oxidation zone of pyrite-bearing schists within the area of the abandoned open-pit mine and its surroundings (Fig.1).

The main aim of these hydrogeochemical and mineralogical investigations was the estimation of the chemical composition of natural water, association of supergene minerals (predominantly sulfates) as well as the determination of the origin of dissolved components and of the course of geochemical transformation. Moreover, the measurements of pH, Eh and temperature of waters were carried out during field works. The results of these studies are presented in Table 1. The state of chemical equilibrium of water samples was determined with computer program WATEQF.

In the pyrite-bearing schists and clayey weathering products deposited at the bottom of Purpurowe Jeziorko pond in the open-pit mine and of Rdzawy Potok stream, detrital minerals (e.g. quartz, sericite, chlorite) are accompanied by goethite, illite and kaolinite. Fairly rich sulfate mineral assemblage consists of gypsum, copiapite, pickeringite, fibroferrite, slavikite, alunogene and epsomite (Fig. 2). They are the products of interaction of solutions containing iron sulfate and sulfuric acid (resulting from oxydation of pyrite) with the rocks embedding this sulfide. Calcium released during the decomposition of calcite reacted with sulfate to form gypsum in the oxidation zone. The origin of several iron and magnesium sulfates is due to the reactions of decomposition products of pyrite and chlorite. Silica and aluminium dissolved during the decay of the latter mineral are responsible for the formation of pickeringite and alunogene. The above mentioned iron sulfates are gradually hydrolized and altered into goethite.

SO₄, Ca and Mg ions are dominant in the oxidation zone studied. Samples from the Purpurowe Jeziorko pond (1) and outflow from the waste heap (2) represent waters contacting for longer time with the material of oxidation zone. They show high mineralization – TDS (up to 3000 mg/l), low pH (less than 3) and high contents of Fe, Al, Mn, Cu, Zn and Ni. The water-bearing

system in the studied area consists of the upper rubble horizon and the fissured one in its lower part. The samples (nos. 3-7) represent waters of the rubble horizon. Their low mineralization (TDS) is due to rapid water recharge and outflow in it.

Basing on the results of chemical analyses of waters, mineralogical investigations and calculations using the WATEQF program, the main mineral phases, controlling the solubility of individual components of these waters, can be indicated. The data on saturation indices evidence that gypsum is regulating Ca concentration in solution (Fig. 3). On the other hand, decomposition of chlorite and talc releases magnesium which, subsequently, enters into some sulfate minerals, e.g. pickeringite, slavikite and epsomite. Sodium is liberated in the course of hydrolytic decomposition of acid plagioclases, whilst the transformation of sericite into illite is the main source of potassium. The concentration of the latter ion in waters is controlled, probably, by illite, whilst that of Na also by montmorillonite. The solubility of silica in waters from rubble water-bearing horizon is regulated by clay minerals (illite, kaolinite, montmorillonite), whereas in samples 1 and 2, showing high mineralization and low pH (below 3) – by amorphous silica (Fig. 5). In the latter samples high concentrations of Al were found (51.5 and 67.2 mg/l, respectively). In other water samples the content of this ion did not exceed 3.3 mg/l.

As follows from the obtained results, the solubility of aluminium is controlled by clay minerals (illite, kaolinite), whilst in more acid waters (pH below 3) – by aluminium sulfates (Fig. 6). Iron released during oxidation of pyrite concentrates in the most acid waters and its content increases up to 213 mg/l. The solubility of this element is controlled by hydroxides, mainly goethite, and by sulfate minerals (Fig. 7).