ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 2003
Seria: GÓRNICTWO z.256 Nr kol. 1592

Joanna KARLIKOWSKA, Tadeusz RATAJCZAK, Stanisław L. WITCZAK
Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska
30-059 Kraków, Al. Mickiewicza 30

MODELOWANIE HYDROGEOCHEMICZNE PROCESÓW KSZTAŁTUJĄCYCH SKŁAD WÓD PODZIEMNYCH STREFY ZASILANIA SUBZBIORNIKA BOGUCICE (GZWP 451)

Streszczenie. Na podstawie modelowania hydrogeochemicznego (program PHREEQC-2) potwierdzone zostały główne procesy prowadzące do ukształtowania obserwowanego składu wód podziemnych w odniesieniu do makroskładników. Rozpuszczanie minerałów węglanowych dostarcza głównego ładunku Ca^{2+}, a także Mg^{2+}. Wietrzenie krzemianów i glinokrzemianów prowadzi do uwolnienia kationów Ca^{2+}, Mg^{2+} i K^{+} (serycytyzacja).

HYDROGEOCHEMICAL MODELLING OF THE PROCESSESS FORMING THE GROUNDWATER COMPOSITION OF THE RECHARGE ZONE OF THE BOGUCICE SUBBASIN (MGWB 451)

Summary. On the basis of hydrogeochemical modelling (PHREEQC-2 code) the main processes which lead to forming the groundwater composition were confirmed in relation to macrocomponents. Dissolution of carbonates delivers a main load of Ca^{2+}, and Mg^{2+} Decay of silicates and aluminosilicates leads to riddance of the cations Ca^{2+}, Mg^{2+} and K^{+} (sericitisation).

Wstęp

Większość zbiorników wód podziemnych charakteryzuje się zmiennym polem hydrogeochemicznym. Stężenia poszczególnych składników wody wykazują zarówno zmienność przestrzenną, jak i czasową. Ta niejednorodność jest w znacznej mierze odzwierciedleniem składu mineralogiczno-petrograficznego skał wodonośnych. Ustalenie, jakie procesy odgrywają największą rolę w kształtowaniu składu wód podziemnych ,możliwe jest poprzez modelowanie hydrogeochemiczne. W niniejszej pracy użyto w tym celu jednego z najczęściej stosowanych w świecie pakietów programowych PHREEQC-2 [4]. Doświadczenia wynikające z modelowania interakcji woda-skała wskazują, iż znaczącym warunkiem dla prognozowania przemian hydrogeochemicznych w zbiornikach wód podziemnych wydaje się rozpoznanie składu mineralogicznego matrycy skalnej [11].

W ramach projektu BASELINE, realizowanego w V Programie Ramowym Unii Europejskiej [10], opracowano kryteria oceny naturalnych standardów jakości wód w zbiornikach wód podziemnych, opierając się na podstawowych zasadach geochemicznych.

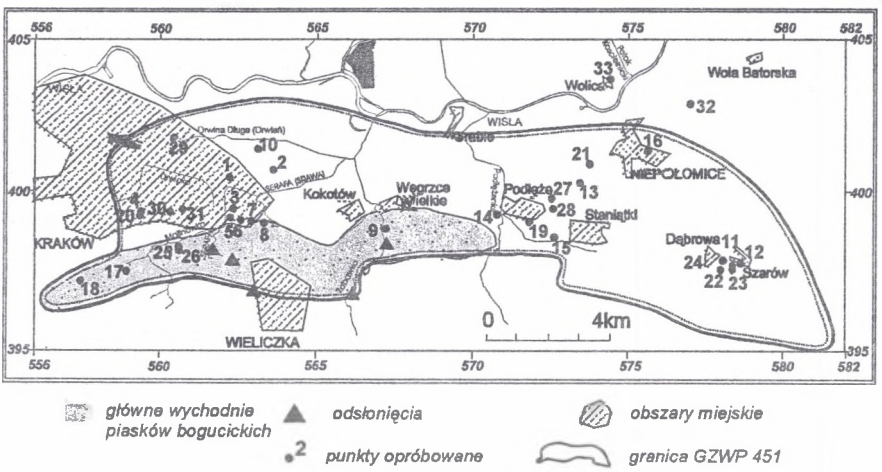
Jednym z obiektów badanych W Polsce był trzeciorzędowy zbiornik wód podziemnych - Subzbiornik Bogucice (GZWP 451).

Opis Subzbiornika Bogucice

Subzbiornik Bogucice jest zlokalizowany w zlewni górnej Wisły na SE od Krakowa, jego powierzchnia wynosi 176 km^2. Poziomy wodonośne piętra trzeciorzędowego stanowią dwa kompleksy piaszczyste (tzw piaski bogucickie), przedzielone osadami ilastymi. Od powierzchni terenu, poza obszarami wychodni, piaski przykrywa warstwa słabo przepuszczalnych iłów mioceńskich i osady czwartorzędowe [7]. Generalny kierunek przepływu wód jest z południa na północ, od wychodni piasków bogucickich ku dolinie Wisły. Drenaż do rzeki Wisły następuje przez przesiąkanie ku górze przez utwory nadległe.

Materiał badawczy obejmujący dane na temat składu wód podziemnych na obszarze zbiornika Bogucice pozyskano w okresach: lipiec – październik 2000 i maj – lipiec 2001 z 33 punktów (lokalizacja na rys. 1), w których pobierano próbki wód podziemnych oraz prowadzono polowe pomiary 11 nietrwałych parametrów w tym Eh i pH wody. Skład piasków stanowiących poziomy wodonośne w Subzbiorniku Bogucice rozpoznany został na podstawie badań mineralogicznych próbek osadów pochodzących z ich wychodni.

Skład opadów atmosferycznych, które dla Subzbiornika Bogucice stanowią podstawowe źródło zasilania, uzyskano z badań mokrej depozycji zanieczyszczeń w województwie krakowskim prowadzonych przez WIOŚ w Krakowie [9].



Rys. 1. Lokalizacja punktów poboru próbek wód podziemnych i osadów – Subzbiornik Bogucice
Fig. 1. Location of the points of the groundwater and sediments sampling – Bogucice sands aquifer

Modelowanie hydrogeochemiczne strefy zasilania Subzbiornika Bogucice

W Subzbiorniku Bogucice na podstawie analizy danych hydrogeochemicznych można wydzielić trzy strefy: a) strefa zasilania z możliwością oddziaływania czynników antropogenicznych, b) strefa przepływu o charakterze naturalnym i c) strefa możliwych wpływów geogenicznych. Modelowanie hydrogeochemiczne przedstawione w niniejszej pracy zastosowano do rozpoznania procesów kształtowania się składu wód strefy zasilania. W

tej strefie zachodzą najbardziej dynamiczne przemiany składu wód opadowych w wody podziemne strefy saturacji. Jednocześnie strefa zasilania została najpełniej rozpoznana pod względem warunków fizykochemicznych i składu środowiska skalno–wodnego.

Strefa zasilania charakteryzuje się występowaniem warunków utleniających (śr. zawartość tlenu rozpuszczonego - 0,77 mgO_2/l), a główne typy wód to: HCO_3-Ca i HCO_3-SO_4-Ca. W trakcie modelowania ośrodek hydrogeologiczny dzielono na reprezentatywne jednorodne fragmenty traktując je jak reaktory chemiczne, w których występują interakcje woda-skała. Procesy kształtowania się składu wód podziemnych można przedstawić na schemacie obejmującym zestaw takich reaktorów, w których występują charakterystyczne procesy hydrogeochemiczne. W tym etapie rozpatrywany był ustalony stan równowagi między roztworem wodnym a fazą stałą.

Śledzenie procesów rozpoczęto od stanu równowagi opadu atmosferycznego zakładając, że znajduje się on w równowadze z atmosferycznym dwutlenkiem węgla (udział CO_2 0,03%). W procesie infiltracji większość opadu odparowuje (w Polsce średnio 2/3) przyjmując nowy stan równowagi oceniany w trakcie drugiego etapu modelowania.

Kolejna symulacja dotyczyła stanu równowagi między zatężonymi wodami infiltracyjnymi a skałami strefy aeracji. Przy ocenie równowagi należy wziąć pod uwagę, że w powietrzu glebowym udział dwutlenku węgla jest około 100 razy wyższy niż w atmosferze (około 3,2%), a w głębszych częściach strefy aeracji udział CO_2 jest ciągle wysoki, ale spada do około 0,22% [1,2]. Na każdym z wymienionych etapów woda wchodzi w reakcje z otaczającymi skałami powodując rozpuszczanie oraz wytrącanie niektórych składników mineralnych. Do symulacji potrzebny jest skład mineralogiczny skał. Kolejny etap dotyczy ukształtowania równowagi roztworu wodnego ze skałami w strefie saturacji. Skład wód strefy saturacji został rozpoznany analizami wód pobranych ze studzien eksploatacyjnych pracujących w strefie zasilania, co pozwala porównać i zbilansować wyniki modelowania.

Schemat ten został zweryfikowany przy użyciu modelowania hydrogeochemicznego programem PHREEQC-2 [4]. Było to tak zwane modelowanie wprost pozwalające na ocenę, które minerały i które reakcje są dla osiągnięcia stanu równowagi najbardziej istotne. Intensywność przemian hydrogeochemicznych sprawdzono poprzez tzw. modelowanie odwrotne tym samym pakietem programowym. Program dokonuje oceny bilansu masy pomiędzy dwoma punktami, na opisanym wyżej schemacie.

Do obliczeń wybrano analizy wód: infiltracyjnych (zatężonych wód opadowych) oraz podziemnych ze studni nr 8, zlokalizowanej w strefie zasilania (rys.1). Na podstawie modelowania hydrogeochemicznego starano się wyjaśnić rolę procesów naturalnych w kształtowaniu składu wód podziemnych w odniesieniu do makroskładników wody.

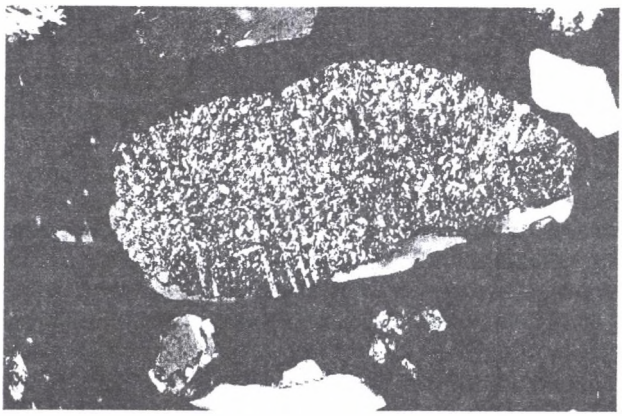
Dzięki badaniom mineralogicznym [8] można było ocenić, które składniki piasków bogucickich ulegają najsilniej procesom wietrzenia. Minerały osadów warstw bogucickich można zaliczyć do dwóch grup [6]: 1) chemicznie nie zmienionych (kwarc, minerały ciężkie), 2) o tendencjach do rozpuszczania w wodzie (skalenie, okruchy skał węglanowych, miki) – występujące w stanie naturalnym (niezwietrzałym), jak i przeobrażonym.

W świetle badań mineralogicznych, w przypadku drugiej grupy odpowiedzialność za mineralizację wód Subzbiornika Bogucice spada na procesy wtórne zmierzające do przebudowy struktury i umożliwiające transformację składników w formy mobilne.

Głównym procesem powinno stać się rozpuszczanie węglanów. Węglany występujące w osadach serii bogucickiej obejmują odmiany łatwo rozpuszczalne w wodzie. Obok dominującego kalcytu występuje dolomit. Sytuacja ta poprzez procesy rozpuszczania tłumaczy możliwości przechodzenia kationów Ca^{2+} i Mg^{2+} w formy mobilne, do wód podziemnych. Możliwa jest również obecność innych węglanów, ankerytu, syderytu i rodochrozytu, jednak nie były one rozważane w badaniach modelowych ze względu na śladowy udział.

W przypadku minerałów glinokrzemianowych transformacja polega na ich serycytyzacji i kaolinityzacji. Obserwacje mineralogiczne wskazują na przewagę procesu serycytyzacji (rys.2).

Odwrotne modelowanie hydrogeochemiczne (rys.3) z udziałem głównych omówionych minerałów skałotwórczych potwierdziło najbardziej aktywne rozpuszczanie węglanów (szczególnie kalcytu) oraz przemiany skaleni połączone z tworzeniem się serycytu. Proces serycytyzacji prowadzi do uwolnienia do wód podziemnych kationów Ca^{2+}, Mg^{2+} i K^{+}.



Rys. 2. Zserycytyzowane ziarno plagioklazu. Wokół widoczne ostrokrawędziste ziarna kwarcu oraz ziarno węglanowe. Próbka MW-1, frakcja >0.063 mm. Polariody skrzyżowane, pow. 132x

Fig. 2. Sericitisated grain of plagioclase. Around are visible the sharp-shaped grains of quartz and carbonates grain. Sample MW-1, fraction >0.063 mm. Crossed polaroids, enlargement 132-times

OPAD ATMOSFERYCZNY (po odparowaniu) → Kierunek przepływu wody → **WODA PODZIEMNA st. 8**

	mmol L^{-1}	Fazy w kontakcie z wodą	mmol		Obliczone mmol L^{-1}	Obserwowane mmol L^{-1}
Ca	0.565	ROZPUSZCZANIE		Ca	2.517 ± 0.126	2.620
Mg	0.145	CO_2	3.011	Mg	0.597 ± 0.030	0.596
Na	0.348	KALCYT	1.106	Na	0.322 ± 0.016	0.322
K	0.233	DOLOMIT	0.535	K	0.033 ± 0.002	0.033
Cl	0.580	PLAGIOKLAZY		Cl	0.358 ± 0.018	0.358
SO_4^{-2}	0.725	ANORTYT+ALBIT	0.480	SO_4^{-2}	0.752 ± 0.038	0.739
Si	$2.56e^{-4}$	CHALCEDON	0.123	Si	0.123 ± 0.006	0.245
Al	0.00001	GIPS	0.027	Al	$0.00001 \pm 5e^{-7}$	0.00001
HCO_3^-	$9.39e^{-5}$	WYTRĄCANIE		HCO_3^-	4.74 ± 0.237	4.74
pH	5.66	SERYCYT	0.333	PH		7.4
pe	4.0	HALIT	0.221	Pe		1.92
pCO_2	-3.50			pCO_2		-2.04

Rys. 3. Wyniki obliczeń modeli odwrotnych dla opadu atmosferycznego (po odparowaniu) i dla wody podziemnej ze studni 8

Fig. 3. The results of inverse models calculations for rainwater (after evaporation) and groundwater from well 8

Modelowanie pozwoliło ocenić ilościowo, jaka masa minerałów musi być zaangażowana, aby infiltrująca woda opadowa przekształciła się w wodę podziemną eksploatowaną w strefie saturacji. Należy jeszcze wyjaśnić, że obliczenie składu wody infiltrującej jest prawdopodobnie obarczone pewnym błędem wynikającym z przybliżonego zatężenia (ewaporacja 2/3 opadu). Błąd ten przenosi się na niepełne zrównoważenie zawartości chlorków. Wprowadzenie halitu jako minerału pozwalającego skorygować ten błąd zostało przez program użyte do zamknięcia bilansu.

Podsumowanie

Modelowanie hydrogeochemiczne procesów kształtujących skład wód podziemnych strefy zasilania Subzbiornika Bogucice (GZWP 451) przeprowadzone zostało programem PHREEQC-2 [4].

Wyniki modelowania zgodne są z obserwacjami mikroskopowymi próbek piasków bogucickich. Ustalono, że głównym procesem jest rozpuszczanie przez wody węglanów, a szczególnie kalcytu. Istotnym procesem, jakiemu podlegają krzemiany i glinokrzemiany w strefie zasilania Subzbiornika Bogucice, jest wietrzenie – serycytyzacja. W wyniku tego procesu do wód podziemnych przechodzą jony Ca^{+2}, Mg^{+2} i K^{+}.

W odniesieniu do mikroskładników procesy kształtujące skład wód podziemnych będą możliwe do ustalenia po dokładniejszym rozpoznaniu składu mineralnego osadów.

LITERATURA

1. Appelo C.A.J., Postma D.: Geochemistry, Groundwater and Pollution. Balkema, Rotterdam, Brookfield 1999, s.536.
2. Karlikowska J.: Zastosowanie modelowania geochemicznego w trzeciorzędowych zbiornikach wód podziemnych GZWP 332 i 451. X Sympozjum Współczesne Problemy Hydrogeologii, Wrocław 2001, s. 455-458.
3. Macioszczyk A., Witczak S. L.: Współczesne problemy hydrogeochemii. Biuletyn PIG 388. Wyd. Geol., Warszawa 1999, s. 139-156.
4. Parkhurst D., Appelo C.A.J.: User's guide to PHREEQC (version 2) – a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations. USGS, U. S. Dept. oh the Interior, Water-Resour. Invest. Report 99-4259, 1999.
5. Perelman A.J.: Geochemia krajobrazu. PWN, Warszawa 1971, s. 433
6. Polański A., Smulikowski K.: Geochemia. Wyd. Geol., Warszawa 1969.
7. Porębski S., Oszczypko N.: Litofacje i geneza piasków bogucickich (górny baden), zapadlisko przedkarpackie. [w]: Analiza basenu trzeciorzędowego przedkarpacia pod red. T.M. Peryta, Prace PIG CLXVIII. PIG, Warszawa 1999, s. 57-82.
8. Ratajczak T., Rzepa G., Szydłak T.: Badania mineralogiczno-petrograficzne utworów wodonośnych z GZWP – 451 Bogucice. AGH, Kraków 2002. Zrealizowano ze środków KBN. (niepublikowane).
9. Turzański K.P., Godzik B.: Mokra depozycja zanieczyszczeń w rejonie krakowskim. [w]: Chemizm i oddziaływanie kwaśnych deszczy na środowisko przyrodnicze. Sesja naukowa, Jeziory 10 VI 1996, s. 11-40.
10. Witczak S.L., Szczepańska J., Duda R., Różański K.: Naturalne tło hydrogeochemiczne – podstawa zarządzania zbiornikami wód podziemnych. Współczesne Problemy Hydrogeologii X, t. 2. Wrocław 2001, s. 429-434.

11. Zhu Ch., Burden D.S.: Mineralogical composition of aquifer matrix as necessary initial conditions in reactive contaminant transport models. J. of Contaminant Hydrology 51 Elsevier B.V., 2001, s. 145-161.

Recenzent: Prof. dr hab. inż. Andrzej Różkowski

Abstract

A typical Tertiary sandy aquifer was studied in the framework of a project entitled BASELINE executed within the EU Fifth Framework Programme [10]. The project is aimed at defining the baseline concentrations to assess natural variations in groundwater quality.

Hydrogeochemical modelling is one of the tools for interpretation of processes responsible for water-rock interaction. For this purpose knowledge of both, mineral and groundwater composition is essential.

The Bogucice Sands aquifer with the area of 176 km^2 belongs to medium groundwater basins in Poland. Groundwater flow take place from the outcrops in the south (Fig. 1) towards the Vistula river valley where the aquifer is drained by upward seepage through Tertiary clays confining the aquifer. In the recharge area the condition are aerobic and generally HCO_3-Ca and HCO_3-SO_4-Ca hydrochemical facies occur.

Hydrogeochemical modelling performed with the aid of PHREEQC2 code [4] shows that hydrochemistry of the aquifer is mainly governed by atmospheric precipitation and water rock interaction along flowpath. That modelling was performed for the recharge area of aquifer where the composition of precipitation was known, exist data on mineralogical composition of aquifer material and there are groundwater analyses.

On the basis of hydrogeochemical modelling (PHREEQC code) the main processes, which lead to forming the groundwater composition were confirmed in relation to macrocomponents. Dissolution of carbonates delivers a main load of Ca^{+2}, and Mg^{+2} Decay of silicates and aluminosilicates leads to riddance of the cations Ca, Mg and K (sericitisation).