

Konstrukcja i typowe uproszczenia w modelu geochemicznym – na przykładzie programu Phreeqc

Krzysztof Józwiak¹



The construction and typical simplification in geochemical modelling – a case study of the Phreeqc program.
Prz. Geol., 61: 54–61.

A b s t r a c t. In order to obtain the most realistic outcome in geochemical modeling, a few basic assumptions described in the article should be made. The simplified representation (description) of actual hydrogeological system (as a set of working hypotheses and assumptions which could be verified on the basis of existing data) must be a starting point in geochemical modeling. After positive verification of the conceptual model, the following stage of work as a creation of numerical algorithm (geochemical model) can be done. The current degree of recognition of the system allows its reliable representation as a series of data and assumptions entered into a computer program.

The operating principles of the program itself should also be known to avoid treating the calculations as a typical “black box” where on the one hand the data are put in and on the other we obtain the result. An adoption of such approach generates typical errors shown in the article and causes obtaining false results.

Keywords: geochemical modelling, conceptual model, databases



W badaniach składu chemicznego wód podziemnych oraz czynników i procesów modelujących ten skład, szerokie rozpowszechnienie w ostatnich latach zyskało modelowanie geochemiczne. Model geochemiczny jest narzędziem ułatwiającym zrozumienie procesów hydrogeochemicznych zachodzących w środowisku.

Stanowi podstawę do analizy czułości systemu na zmiany wprowadzone przez człowieka i może być elementem prognozy dla oceny ryzyka zanieczyszczenia środowiska (Macioszczyk & Witeczak, 1999). Zastosowanie metod modelowania geochemicznego wspomaga możliwości interpretacji pochodzenia wód i ich składu chemicznego oraz analizę systemów hydrogeochemicznych w warunkach naturalnych i zmienionych antropogenicznie. Przykłady wykorzystania modelowania geochemicznego można znaleźć m.in. w: Dobrzyński, 2005, 2006, 2010; Józwiak, 2007, 2010; Józwiak i in., 2007, 2008; Karlikowska, 2001a, b; Karlikowska, 2003; Krogulec & Sawicka, 2012; Małecki i in., 2006, 2007; Małecki & Porowska, 2011, 2012; Małecki & Szostakiewicz, 2005, 2008; Pawlicka, 2000, 2001, 2003; Pawlicka & Małecka, 2003; Porowska, 2004, 2006, 2007a, b, 2010; Porowska & Leśniak, 2008; Porowska & Małecki, 2009, 2011; Sawicka, 2008, 2009; Solovey & Józwiak, 2008a, b; Szostakiewicz, 2003; Szostakiewicz-Hołownia, 2009, 2011; Szostakiewicz & Małecki, 2006; Szostakiewicz-Hołownia i in., 2010. Krótki przegląd programów do modelowania można znaleźć w pracy Józwiaka z 2011 r.

Artykuł oparto w przewadze na analizie publikacji pracowników Wydziału Geologii Uniwersytetu Warszawskiego, w których zawarto wyniki obliczeń wykonanych w programie Phreeqc. Analiza przedstawianych w nich elementów tworzenia modeli geochemicznych (specyjalnych, odwrotnych i wprost) pozwoliła na sformułowanie kilku spostrzeżeń zawartych w poniższym artykule. Z konieczności artykuł postawiony jest na pewnym stopniu ogólności, ponieważ każda osoba modelująca zachowanie się

systemu ma swój własny odrębny tok tworzenia modelu. Zaprezentowany poniżej tok postępowania jest wspólnym mianownikiem wynikającym z przeanalizowanych publikacji.

Celem pracy jest przedstawienie typowej konstrukcji modelu geochemicznego opartego na najczęściej wykonywanych badaniach hydrogeochemicznych i geologicznych. W pracy zawarto również kilka uwag odnoszących się do uproszczeń prowadzących do powstania błędów obliczeniowych, dających w efekcie końcowym nieprawdziwą interpretację procesów zachodzących w modelowanym środowisku.

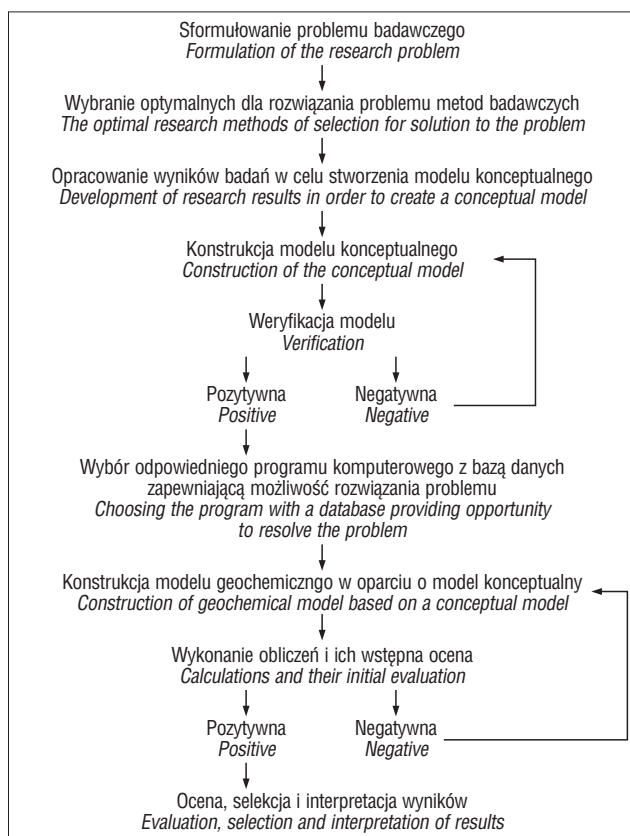
MODELE GEOCHEMICZNE

Model konceptualny i model geochemiczny

W badaniach procesów hydrogeochemicznych pierwszym etapem prac jest stworzenie (na podstawie istniejącej wiedzy) hipotezy kształtowania się składu chemicznego wód. Przeprowadzona krytyczna weryfikacja założeń tej hipotezy – jest to tzw. model konceptualny (konceptyjny) (oparty głównie o wiedzę i doświadczenie tworzącego go) (ryc. 1). Stworzenie jasnego, zwartego i jednoznacznego modelu konceptualnego pozwala na przybliżony opis systemu naturalnego (rzeczywistego). Na bazie pozytywnie zweryfikowanego modelu konceptualnego (konceptyjnego) można przystąpić do drugiego etapu modelowania – modelowania geochemicznego.

Pojęcie MODEL może być różnie definiowane w zależności od rodzaju badań naukowych i ich etapu. Jako „model hydrogeochemiczny należy rozumieć matematyczny opis stanu roztworu, jaki stanowią wody podziemne. Opis ten obejmuje stan roztworu i jego nasycenie w wyniku współdziałania woda/skała/gazy, specjacje występujące w roztworze oraz procesy zachodzące w trójfazowym układzie wód podziemnych” (Dowgiało i in., 2002). Dobrzyński & Pachla (1997) jako model geochemiczny

¹Uniwersytet Warszawski, Wydział Geologii, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; krzysztof.jozwiak@uw.edu.pl.



Ryc. 1. Etapy prac nad tworzeniem modelu geochemicznego
Fig. 1. Stage of work on the geochemical model

określają „program komputerowy wykorzystujący prawa chemii i termodynamiki do oceny stanu równowagi składu chemicznego wód podziemnych na podstawie wyników analizy fizykochemicznej”. Według Zhu i Andersona (2002) „model to abstrakcyjny obiekt opisany przez zespół wyrażeń matematycznych (zawierający dane różnego rodzaju) skonstruowany w celu odtworzenia naturalnych procesów zachodzących w danym systemie. Dane wejściowe lub wyniki obliczeń modelowych są wartościami, które przynajmniej częściowo, mogą być potwierdzone obserwacjami lub zweryfikowane eksperymentami. W tym znaczeniu model zdolny jest do tworzenia prognoz”.

Według Macioszczyk i Dobrzyńskiego (2002) model koncepcyjny to schemat ideowy i numeryczny, pozwalający symulować reakcje chemiczne odpowiedzialne za określony skład chemiczny wód podziemnych. Jest to pierwszy etap procesu modelowania – w tym etapie należy jako dane wejściowe rozumieć rozpoznane warunki geologiczne, hydrogeologiczne i hydrogeochemiczne.

Model geochemiczny poza zweryfikowaniem założeń postawionych w modelu koncepcyjnym może odpowiedzieć na szereg innych zagadnień, np.: określenie form migracyjnych występujących w roztworze wodnym (specjacji); wyznaczenie określonych faz mineralnych i gazowych podlegających rozpuszczaniu i/lub wytrącaniu (tylko w zakresie dostępnej bazy danych termodynamicznych!); zdefiniowanie zmienności składu chemicznego specjacji oraz reakcji chemicznych wzdłuż linii prądu; symulowanie

rezultatów zachodzących po sobie kolejnych etapów reakcji w obserwowanym systemie.

Jeżeli stworzony model geochemiczny (i jego wyniki) w zadowalającym stopniu odwzorowuje stan i reakcje w środowisku naturalnym, to może zostać użyty jako element prognozy przekształceń składu chemicznego wód podziemnych w obrębie pola hydrogeochemicznego (np. odkrytej warstwy wodonośnej, zlewni rzeki itp.). Prognoza taka może mieć dwojaki charakter – określenia składu chemicznego wód na obszarze nierozpoznanym lub rozpoznania mogących zajść zmian składu chemicznego wód w odpowiedzi na wprowadzenie czynnika.

Do konstrukcji modelu koncepcyjnego należy zebrać wszystkie możliwe dane dotyczące obszaru – hydrogeologiczne oraz mineralogiczne. Istotne są również informacje o czynnikach antropogenicznych zakłócających procesy naturalne lub wprowadzające zanieczyszczenia do środowiska. Kolejnym etapem prac jest opis głównych procesów hydrogeochemicznych zachodzących w środowisku. Jako nieodzowny etap tworzenia i interpretacji procesów zachodzących w ośrodku hydrogeologicznym, należy włączyć do modelu koncepcyjnego modelowanie specjacyjne. Pozwala ono na łatwe zdefiniowanie większej ilości form występowania danego pierwiastka niż jest to możliwe przy postępowaniu analitycznym. W wyniku obliczeń specjacyjnych tworzony jest tzw. model roztworu wodnego, czyli obliczona dystrybucja pierwiastka pomiędzy poszczególne formy, w jakich występuje on w roztworze. Tak opracowany model koncepcyjny należy poddać weryfikacji. Jeżeli rezultaty kontroli będą pozytywne, można użyć takiego modelu do konstrukcji modelu geochemicznego.

Istotnym warunkiem powodzenia obliczeń numerycznych będzie wybór odpowiedniej bazy danych termodynamicznych, rzutujący na uzyskane rezultaty modelowania. Jest to o tyle istotne, że dane takie, zawarte w bazie, często są wewnętrznie niespójne – są różnoczasowe, wyznaczone według odmiennej metodyki czy pierwotnie wyznaczone dla konkretnego typu środowiska (np. nisko lub wysokotemperaturowego).

Dane wejściowe do stworzenia modelu geochemicznego muszą być spójne i dobrej jakości (wiarygodne). W zależności od spodziewanych rezultatów zakres wprowadzanych danych jest różny. Modelowanie geochemiczne wymaga uwzględnienia w modelu, a tym samym w danych wejściowych:

1. czynników hydrogeologicznych, np.: (a) określenia wielkości dyspersji (do pominięcia w systemach regionalnych) związanej z rozprzestrzenianiem się składników wzdłuż linii prądu; w systemach lokalnych przy znajomości kinetyki zachodzących reakcji wzdłuż linii prądu, składu chemicznego wód podziemnych można obliczyć szacunkową wartość dyspersji; (b) procesów mieszania się wód – jeżeli znamy ilość i skład chemiczny dopływającej wody, można ocenić efekty mieszania się wód; można również postąpić odwrotnie – znając skład chemiczny wód po wymieszaniu dwóch różnych składowych można odtworzyć ich pierwotny skład chemiczny i stosunek według jakiego uległy zmieszaniu;

2. warunków hydrochemicznych – oznaczony skład fizyko-chemiczny wód;

3. czynników mineralogicznych – skład utworów skalnych – określenie składu jakościowego i ilościowego minerałów budujących szkielet skalny; poznanie ich zmienności przestrzennej, określenie (w miarę możliwości) rzeczywistego składu chemicznego minerałów, rozpoznanie regionalnych trendów zmian składu mineralnego, oznaczenie składu izotopowego minerałów oraz stwierdzenie występowania amorficznych faz mineralnych, minerałów wtórnych;

4. kontrola bazy danych pod kątem zamieszczonych w niej danych termodynamicznych i kinetycznych; możliwe jest występowanie w bazie danych reakcji, dla danego typu fazy mineralnej, które w badanym typie środowiska nie mogą zachodzić, a reakcje te zostaną uwzględnione w obliczeniach poprzez wymuszenie np. rozpuszczania danej fazy; przy uwzględnianiu czynników termodynamicznych należy pamiętać, że w naturalnych warunkach z ośrodkiem skalnym, można jednakże w toku obliczeń założyć częściową równowagę na kolejnych etapach zachodzenia reakcji nieodwracalnych; z kolei uwzględniając kinetykę reakcji należy pamiętać, że rozpuszczalność danego minerału zależy m.in. od jego zawartości w ośrodku skalnym, temperatury, powierzchni właściwej.

W modelowaniu geochemicznym, konstruując model, można wykorzystać jedno z dwu podstawowych rozwiązań:

1. opracowanie modelu odwrotnego, w którym dokonujemy bilansowania reakcji prowadzących do powstania obserwowanego, znanego nam składu chemicznego wody;
2. opracowanie modelu wprost służącego prognozowaniu zmian składu chemicznego wody zachodzących w wyniku hipotetycznych reakcji (określonych przez autora modelu).

Modelowanie specjacyjne

Wstępem do tworzenia modelu geochemicznego i końcowym etapem prac nad modelem konceptualnym jest model specjacyjny. Efektem obliczeń modelem specjacyjnym jest obliczenie i rozdzielenie całkowitej zawartości pierwiastka pomiędzy wszystkie formy w jakich może on teoretycznie występować w roztworze wodnym. Uwaga! Oczywiście pojawią się wyłącznie te, które są zawarte w użytkowanej bazie danych oraz dodane przez użytkownika do modelu. Wyniki analizy specjacyjnej można wykorzystać do tworzenia diagramów pól trwałości i rozpuszczalności czy krzywych rozpuszczalności. Uzyskane wartości wskaźników nasycenia (SI) wykorzystuje się m.in. w modelach odwrotnych i modelach wprost.

Modelowanie odwrotne

Modelowanie odwrotne jest możliwe do przeprowadzenia, gdy mamy znany skład chemiczny wody w dwóch punktach leżących na jednej linii prądu. Podkreślimy, że jako rezultat obliczeń uzyskamy wyłącznie rozwiązanie zestawu równań matematycznych opisujących skład chemiczny wody w obydwu punktach – bez określenia reakcji, które do tego doprowadziły.

Aby wykorzystać modelowanie odwrotne, należy zaakceptować założenia przyjmowane w obliczeniach bilansu masy (Zhu & Anderson, 2002):

1. analizy wód wykorzystywane w obliczeniach powinny reprezentować jedną linię prądu;
2. na skład chemiczny roztworu wodnego mają niewielki wpływ procesy dyspersji i dyfuzji;
3. quasi ustalona równowaga środowiska;
4. wykorzystane w obliczeniach fazy mineralne są obecne lub prawdopodobnie obecne w środowisku.

Ad.1. Rozpatrywanie i wykonywanie obliczeń dla próbek reprezentujących odrębne linie prądu jest dyskusyjne, a uzyskane wyniki mogą być obciążone znacznym błędem. Błąd ten będzie zależał m.in. od skali (rozpatrywanie badań w skali regionalnej lub lokalnej), a głównie od naturalnych lub zróżnicowanych antropopresją zmian pola hydrogeochemicznego. Przy prowadzeniu badań w skali regionalnej można założyć jednorodność pola hydrogeochemicznego i przyjąć założenie izotropowości.

Ad. 2. Przy modelowaniu transferu masy w przypadku systemów lokalnych, różnice w składzie chemicznym wody są spowodowane najczęściej dyspersją. W zbiornikach wód podziemnych, gdzie modelowanie prowadzone jest w skali regionu, efekty dyspersji hydrodynamicznej są możliwe do pominięcia.

Ad. 3. Ważnym założeniem jest przyjęcie występowania ustalonego składu chemicznego. Stan ustalony chemizmu oznacza stały rozkład stężeń w polu hydrogeochemicznym występujący przy powolnym ruchu wód podziemnych. Lokalna równowaga może utrzymywać quasi ustalony stan pola hydrogeochemicznego dla składników reaktywnych. Jednocześnie stan chemiczny zależy od kinetyki poszczególnych reakcji, np. różnica w czasie i dynamice rozpuszczania różnych typów skał. Należy pamiętać, że pobrane próbki wód są jednoczasowe – a więc pomijamy czas potrzebny na dotarcie wody z punktu A do punktu B. W związku z tym, obliczając transfer masy pomiędzy tymi punktami, musimy założyć, że stan chemiczny środowiska jest niezmienny w czasie. Wskazuje to, że modelowanie odwrotne bilansu masy daje korzystniejsze wyniki dla regionalnych systemów wodonośnych, gdzie pole hydrogeochemiczne jest mało zmienne. Modelowania odwrotne, zarówno w systemach lokalnych, jak i regionalnych, powinno być powiązane z modelowaniem hydrodynamicznym.

Ad. 4. Wykorzystane w modelowaniu odwrotnym fazy mineralne powinny być obecne w środowisku. Przyjmowanie hipotetycznych faz może prowadzić do powstania błędów, nawet przy uzyskaniu pozytywnego rozwiązania modelu odwrotnego.

Jako efekt modelowania odwrotnego, można otrzymać nawet kilkanaście tysięcy rozwiązań, spośród których trzeba wybrać rozwiązanie najbardziej prawdopodobne. Tu właśnie zaznacza się wyraźnie wpływ wiedzy i intuicji modelującego. W celu krytycznej oceny rozwiązań i wyboru najbardziej prawdopodobnych należy m.in.:

1. wybrać do modelu fazy mineralne obecne w środowisku oraz te, których obecność jest\była prawdopodobna;
2. uwzględnić w obliczeniach fazy amorficzne i przejściowe;

3. krytycznie podejść do obliczonych wartości współczynnika nasycenia (SI) – np. wytrącenie się minerałów pierwotnych jest zupełnie nierealistyczne;

4. uwzględnić kinetykę reakcji;

5. ocenić, czy przyjęte ograniczenia w stosunku do wybranych faz mineralnych są prawidłowe;

6. zweryfikować wyniki w kontekście błędów analizy chemicznej;

7. w modelowaniu odwrotnym odrzucić te rozwiązania, w których występują znaczne transfery słabo rozpuszczalnych faz;

8. kontrolować wprowadzanie do modelu dodatkowych, niekoniecznie obecnych w badanym środowisku faz mineralnych i gazowych. Podejście takie jest często stosowane w modelowaniu geochemicznym w stosunku do chlorków i siarczanów. Ma to na celu zbilansowanie składników i uzyskanie rozwiązania – wybór takich faz musi być bardzo skrupulatny.

Modelowanie wprost

Przewidywany (uzyskany na drodze modelowania) skład chemiczny roztworu opiera się o założone przez modelującego reakcje, zachodzące w środowisku, przy znajomości składu mineralnego ośrodka skalnego oraz wejściowego składu chemicznego wód. W modelowaniu wprost, podczas obliczeń dopuszcza się występowanie w systemie braku równowagi, pomimo zastosowania metod termodynamicznych. Jako efekt modelowania wprost można obserwować skład roztworu w czasie zachodzenia kolejnych etapów reakcji. Znając w wyniku modelowania dróg reakcji – rodzaj reakcji i odpowiadający im transfer masy oraz rzeczywisty czas przepływu wody między punktami, można określić szybkość przebiegu rozpatrywanych reakcji. Modelowanie wprost może być wykorzystywane do prognozowania zmian zachodzących w naturalnych systemach wodnych, a także przewidywania migracji zanieczyszczeń i planowanych działań oczyszczających.

BAZY DANYCH I ICH WPŁYW NA UZYSKIWANE WYNIKI MODELOWANIA

Nawet najdoskonalszy model konceptualny i doskonała jakość danych wejściowych, nie w pełni zabezpieczają przed błędami powstającymi na etapie konstrukcji modelu geochemicznego. Mając za sobą etap wyboru programu, należy dokonać wyboru odpowiedniej bazy danych termodynamicznych. Bardzo często dane termodynamiczne zawarte w dołączanych do programów bazach danych nie są w pełni spójne. Pochodzą z różnych lat, od różnych autorów, wyznaczane są według szerokiej gamy metodyk czy też tworzone pierwotnie dla konkretnego typu środowiska.

Pierwszym etapem prac w modelowaniu geochemicznym, po wyborze programu, powinno być wybranie bazy i zweryfikowanie jej możliwości i ograniczeń. Pominięcie tego elementu może prowadzić do uzyskania subiektywnych wniosków, szczególnie przy niepełnych i/lub braku danych wejściowych dobrej jakości.

Jako przykład rozbieżności w istniejących bazach danych termodynamicznych można przedstawić zestawie-

nie i porównanie zawartości pięciu baz wykonane przez Engie'go (1992) (tab. 1). Porównał on bazy danych programów: SUPCRT – baza danych z Berkley, UBC – baza danych z Vancouver, HP-DS – baza danych z Cambridge, EQ3/6 – baza danych z Livermore, z dołączonymi kodami Wolery'ego i MINTEQ – baza danych USGS.

Bazy danych programów SUPCRT, UBC i HP-DS są wynikiem doboru danych eksperymentalnych. EQ3/6 i MINTEQ są bazami stworzonymi przez kompilację. Pierwsze trzy bazy są oparte głównie na analizie danych kalorymetrycznych wraz z równowagą minerałów wysokotemperaturowych oraz ekstrapolację wyników do temperatury 25°C i ciśnienia 1 bara. Baza danych EQ3/6 zestawia wartości log K (K – stała reakcji w danej temperaturze) dla temperatury w zakresie 0–300°C wzdłuż krzywej nasycenia wody. Baza danych MINTEQ zawiera wartości log K oraz Δ_rH° (dla części danych) dla temperatury 25°C (Δ_rH° standardowa entalpia reakcji). Podane wartości entalpii tworzenia służą aproksymacji zależności stałej równowagi od temperatury za pomocą równania Hoffa. Podobny zakres i możliwości baz danych programów EQ3/6 i MINTEQ przedstawiają bazy danych zawarte w programach PHREEQC i GEOCHEM. Specjacje zawarte w bazach danych tychże programach są wykorzystane do obliczania modeli aktywności reprezentowanymi przez równania Debye-Hückel'a i Pitzer'a oraz ich zmodyfikowane wersje.

Pomimo, że od publikacji Engi'ego (1992) minęło 20 lat, problem rozbieżności w wykorzystywanych bazach danych w mniejszej skali istnieje nadal – przykładem może być porównanie danych zestawionych w tabeli 2.

Porównanie baz danych wykazuje istnienie różnic i niezgodności w używanych termodynamicznych bazach danych dla systemów mineralnych. W praktyce geologicznej, przy tworzeniu modeli geochemicznych prawdopodobnie najlepsze jest wykorzystanie szeroko rozpowszechnionych, wewnętrznie zgodnych baz danych. Dlatego też przed rozwiązaniem konkretnego problemu, należy dokonać oceny dostępnych baz danych.

W załączonych do programu PHREEQC bazach danych termodynamicznych w niektórych bazach podano dane źródłowe, z których zostały zaczerpnięte dane termodynamiczne. W związku ze zróżnicowaniem wartości danych termodynamicznych, wybór faz mineralnych i specjacji użytych w obliczeniach musi być ściśle określony – uzależniony od warunków modelowanego środowiska. Uwaga – różnice w wartościach najczęściej zależą od formy zapisu reakcji, ale osoba wykorzystująca bazę danych ma ograniczone możliwości i nie jest w stanie przeanalizować w praktyce zapisów reakcji tak, aby możliwie najwierniej odwzorowywały badane środowisko. W tym momencie należy zanalizować chociaż kluczowe z punktu widzenia modelu koncepcyjnego reakcje.

W zakresie podstawowych składników widać prawie całkowitą identyczność danych termodynamicznych w phreeqc.dat i wateq4f.dat. W bazie phreeqc.dat część danych została zmodyfikowana o informacje zawarte w opracowaniach Nordstroma i in. (1990) oraz Balla & Nordstroma (1991). Dane termodynamiczne dla kationów wymiennych pochodzą od Appelo & Postmy (1993), a formy

Tab. 1. Przykładowe wartości log K i ΔrH° dla wybranych faz mineralnych i specjacji (Engi, 1992; uproszczone)
Table. 1. Exemplary values of log K i ΔrH° for selected mineral phases and speciations (Engi, 1992; simplified)

Wybrane rekordy z baz danych <i>Changes of record from databases</i>	EQ3/6		MINTEQ		SUPCRT	
	log K	ΔrH° [kJ/mol]	log K	ΔrH° [kJ/mol]	log K	ΔrH° [kJ/mol]
Fazy mineralne Minerals						
Anhydryt <i>Anhydrite</i>	-4,27	-24,81	-4,64	-15,77	-4,31	-18,58
Aragonit <i>Aragonite</i>	-8,47	-20,04	-8,36	-10,96	-8,48	-10,30
Kalcyt <i>Calcite</i>	-8,63	-19,83	-8,48	-10,84	-8,64	-10,10
Dolomit <i>Dolomite</i>	-18,17	-49,54	-17,00	-34,69	-18,30	-29,65
Gibbsyt <i>Gibbsite</i>	7,96	-92,97	8,77	-95,40	6,79	-95,79
Getyt <i>Goethite</i>	0,50	-60,17	0,50	-60,58	—*	—
Gips <i>Gypsum</i>	-4,44	-7,15	-4,85	1,09	—	—
Halit <i>Halite</i>	1,59	1,76	1,58	3,85	1,59	3,74
Kaolinit <i>Kaolinite</i>	7,43	-144,81	5,73	-147,61	5,10	-145,52
Specjacje roztworu wodnego Aqueous species						
Al(OH) ₃	16,17	-156,69	16,00	—	—	—
Al(OH) ₂ ⁺	10,10	-93,47	10,10	—	3,83	—
CaCO ₃	-3,22	-14,10	-3,15	-16,86	—	—
CaHPO ₄	-15,05	-7,24	-15,09	0,96	—	—
Fe(OH) ₂ ⁺	5,67	-69,41	5,67	—	—	—
Fe(OH) ₃ ⁻	34,23	-164,39	31,00	-126,78	—	—
H ₂ PO ₄ ⁻	-19,51	9,46	-19,55	18,91	-26,14	18,91
H ₂ SiO ₄ ²⁻	22,91	-65,56	21,62	-124,31	—	—
HCO ₃ ⁻	-10,34	7,28	-10,33	15,15	-10,33	14,70
HSO ₄ ⁻	-1,99	-28,07	-1,99	-20,54	-1,98	-20,50
S ²⁻	13,9032	-52,25	12,918	-50,63	—	—

*Brak danej specjacji lub fazy mineralnej w analizowanej bazie danych/*Speciation or mineral phases do not exist in analysed databases.*

K – stała reakcji w danej temperaturze/*the reaction constant at a given temperature.*

ΔrH° – standardowa entalpia reakcji/*standard enthalpy of reaction.*

podlegające kompleksowaniu powierzchniowemu od Dzombaka & Morela (1990). Baza danych minteq.dat pochodzi z programu MINTEQ-2 (Allison i in., 1990).

WERYFIKACJA REAKCJI ROZPUSZCZANIA MINERAŁÓW

Kolejnym krokiem w tworzeniu modelu geochemicznego powinno być zweryfikowanie występujących w bazie danych reakcji chemicznych, opisujących powstawanie i/lub rozkład danej specjacji czy fazy mineralnej. Weryfikacja ta powinna polegać na sprawdzeniu, czy w badanym środowisku taka reakcja ma szansę zajść, ewentualnie sprawdzić w innych bazach, czy zawarte tam reakcje nie

będą właściwsze dla opisywanego systemu. W tabeli 2 załączono również przykładowe reakcje rozpuszczania albitu i dolomitu zawarte w różnych bazach danych. Wybór typu reakcji rozpuszczania powinien odpowiadać warunkom modelowanego środowiska, m.in. warunkom pH i Eh.

Konstruujący model geochemiczny nie jest w stanie zweryfikować wszystkich zamieszczonych w bazie danych reakcji. Dlatego też, weryfikacja powinna zawierać w sobie chociaż główne fazy mineralne obecne w badanym środowisku oraz część faz podrzędnych odpowiedzialnych za kontrolowanie stężeń innych związków.

Problemem, który może pojawić się na tym etapie prac, będzie konieczność wybrania formy fazy mineralnej

Tab. 2. Porównanie danych termodynamicznych wybranych form w bazach danych dołączonych do PHREEQC (przykłady z bazy z wersji Phreeqc 2.17.4787)**Table 2.** Comparison of thermodynamic data of selected forms in database attached to PHREEQC (examples from databases of Phreeqc 2.17.4787)

	PHREEQC	PHREEQC	WATEQ4F	WATEQ4F	MINTEQ	MINTEQ	LLNL	LLNL
Fazy mineralne <i>Minerals</i>	log K	ΔrH° [kcal]	log K	ΔrH° [kcal]	log K	ΔrH° [kcal]	log K	ΔrH° [kcal]
Al(OH) ₃ (a)	8,110	-22,800	10,800	-26,500	10,380	-27,045	-	-
Albit <i>Albite</i>	-18,002	25,896	-18,002	25,896	3,506	-20,00	2,7645	-12,3932
Anhydryt <i>Anhydrite</i>	-4,360	-1,710	-4,360	-1,710	-4,637	-3,769	-4,3064	-4,440
Anortyt <i>Anorthite</i>	-19,714	11,580	-19,714	11,580	25,430	-70,660	26,578	-72,4973
Kalcyt <i>Calcite</i>	-8,480	-2,297	-8,480	-2,297	-8,475	-2,585	1,8487	-6,1461
Chalcedon <i>Chalcedony</i>	-3,550	4,720	-3,550	4,720	-3,523	4,615	-3,7281	7,5071
Dolomit <i>Dolomite</i>	-17,090	-9,436	-17,090	-9,436	-17,000	-8,290	2,5135	-14,3322
Fe(OH) ₃ (a)	4,891	-	4,891	-	4,890	0	5,6556	-20,0965
Gibsyt <i>Gibbsite</i>	8,110	-22,800	8,110	-22,800	8,770	-22,800	7,756	-24,5673
Getyt <i>Goethite</i>	-1,000	-14,480	-1,000	-14,480	0,500	-14,480	0,534	-14,802
Gips <i>Gypsum</i>	-4,580	-0,109	-4,580	-0,109	-4,848	0,261	-4,4823	-0,3985
Halit <i>Halite</i>	1,582	0,918	1,582	0,918	1,582	0,918	1,5855	0,894
Illit <i>Illite</i>	-40,267	54,684	-40,267	54,684	-	-	9,026	-41,0533
SiO ₂ (a)	-2,710	3,340	-2,710	3,340	-3,018	4,440	-	-
CH ₄ (g)	-2,860	-3,373	-2,860	-3,373	-40,100	61,000	-2,8502	-3,130
CO ₂ (g)	-1,468	-4,776	-1,468	-4,776	-18,160	0,530	-7,8136	-2,530
H ₂ S (g)	-0,997	-4,570	-0,997	-4,570	-	-	-7,9759	1,081
O ₂ (g)	-2,960	-1,844	-2,96	-1,844	83,120	-133,830	-2,898	-2,900
Specjacje roztworu wodnego <i>Aqueous species</i>								
HCO ₃ ⁻	10,329	-3,561	10,329	-3,561	10,330	-3,617	-	-
S ²⁻	-12,918	12,100	-12,918	12,100	-12,918	12,100	12,9351	11,7201
HPO ₄ ²⁻	12,346	-3,530	12,346	-3,530	12,346	-3,530	-	-
CaCO ₃	3,224	3,545	3,224	3,545	3,150	4,030	-7,0017	7,3081
CaHCO ₃ ⁺	11,435	-0,871	1,106	2,690	11,330	1,790	1,0467	0,348
MgOH ⁺	-11,440	15,952	-11,440	15,952	-11,790	15,935	-	-
FeOH ⁺²	-2,19	10,4	-2,19	10,4	-2,19	10,399	-2,19	-
Przykładowe reakcje dla wybranych faz mineralnych <i>Exemplary reactions for selected minerals</i>								
Albit <i>Albite</i>								
Phreeqc, Wateq4f	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 8\text{H}_2\text{O} = \text{Na}^+ + \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$							
Minteq	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 4\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Na}^+ + \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$							
Llnl	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 4\text{H}^+ = \text{Al}^{3+} + \text{Na}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{SiO}_2$							
Dolomit <i>Dolomite</i>								
Phreeqc, Wateq4f, Minteq	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-}$							
Llnl	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$							

stojącej po stronie produktów. Jako przykład można przedstawić zamieszczoną w tabeli 2 reakcję rozkładu albitu. Po stronie produktów może być zapisane SiO_2 nie precyzując formy fazy mineralnej (kwarc, krzemionka amorficzna czy chalcedon), podanie wartości entalpii reakcji dla każdej z tych trzech form zmieni nieco uzyskaną wartość $\log K$ reakcji rozpuszczania albitu w warunkach standardowych (kwarc: $\log K - 3,9993$, $\Delta H^\circ 7,875$ kcal; $\text{SiO}_2(\text{a})$: $\log K - 2,7136$, $\Delta H^\circ 4,793$ kcal; chalcedon: $\log K - 3,728$, $\Delta H^\circ 7,507$ kcal).

Kolejnym elementem, który może zmienić uzyskiwane wyniki, jest włączenie w obręb wykorzystywanej bazy danych i obliczeń faz mineralnych, dla których istnieją podane wartości, entalpii reakcji takiej fazy mineralnej. Brak tej danej jest o tyle istotny, że faza, która posiada podaną wartość entalpii, jest przeliczana w toku obliczeń modelowych do temperatury wody podanej przez użytkownika. W przeciwnym wypadku faza ta jest obliczana, ale wyłącznie dla temperatury standardowej. Powoduje to pewne zafałszowanie w uzyskiwanych wynikach, a udział błędów tego typu rośnie wraz z zawartością w bazie danych faz bez wartości entalpii.

WARUNKI BRZEGOWE MODELU GEOCHEMICZNEGO

Przyjęcie warunków hydrogeologicznych, hydrogeochemicznych i mineralogicznych w punktach brzegowych wpływa na uzyskiwane wyniki. Jest to istotne w przypadku modelowania odwrotnego, w toku których dokonywane są obliczenia transferu masy w każdym etapie obliczeniowym.

W przypadku systemu otwartego, uzyskane wyniki w bardzo dużym stopniu będą zależały od ścisłego określenia „górną” granicy modelu. W związku z tym, jako granicę, na wejściu można przyjmować np. skład chemiczny opadów zrównoważony z atmosferycznymi gazami. „Dolną” granicę modelu można zdefiniować składem chemicznym wód podziemnych obserwowanym w ostatnim punkcie badawczym.

Przyjęcie określonych warunków brzegowych musi być uwarunkowane najistotniejszymi czynnikami wpływającymi na chemizm wód. Przyjęcie tych warunków jest oparte na właściwym opracowaniu modelu konceptualnego (konceptyjnego).

PODSUMOWANIE

W celu uzyskania jak najbardziej realnego wyniku w modelowaniu geochemicznym należy przestrzegać kilku podstawowych założeń przedstawionych wyżej w artykule. Punktem wyjścia w modelowaniu geochemicznym musi być uproszczone przedstawienie (opis) rzeczywistego systemu hydrogeologicznego – w formie zbioru hipotez roboczych i założeń, które następnie można zweryfikować w oparciu o istniejące dane. Po pozytywnej weryfikacji modelu konceptualnego można przystąpić do dalszego etapu prac – tworzenia algorytmu numerycznego (modelu geochemicznego). Rzeczywisty stopień rozpoznania systemu pozwala na jego wierne odwzorowanie w postaci szere-

gu danych i założeń wprowadzanych do programu komputerowego. Należy również poznać zasadę działania samego programu, aby nie traktować obliczeń jako typowej „czarnej skrzynki”, w którą z jednej strony wkładamy dane, a z drugiej uzyskujemy wynik. Właśnie takie podejście powoduje powstanie typowych błędów i powoduje uzyskanie nieprawdziwych wyników.

LITERATURA

- ALLISON J.D., BROWN D.S. & NOVO-GRADAC K.J. 1990 – MINTEQA2/PRODEFA2, a Geochemical Assessment Model for Environmental Systems. Ver. 3.0. User's manual. US, EPA, Athens, GA. EPA/600/391/021, s. 106.
- APPELO C.A.J. & POSTMA D. 1993 – Geochemistry, groundwater and pollution. A.A. Balkema, Rotterdam, Brookfield., s. 536.
- BALL J.W. & NORDSTROM D.K. 1991 – WATEQ4F – User's manual with revised thermodynamic data base and test cases for calculation speciation of major, trace and redox element in natural waters. USGS Open File Report 90-129. USA., s. 185.
- DOBRYŃSKI D. 2005 – Conceptual geochemical models of groundwater chemistry against aquifer mineralogy (Stephanian-Autunian sedimentary rocks, the Intra-Sudetic basin, SW Poland). Slov. Geol. Mag., 11: 219–224.
- DOBRYŃSKI D. 2006 – Modelowanie geochemiczne narzędziem poznania geochemii systemów wód podziemnych. Przykłady zastosowań, aktualny stan w Polsce. Prz. Geol., 54: 976–981.
- DOBRYŃSKI D. 2010 – Badania potencjału redoks na przykładzie sudeckich wód leczniczych. Prz. Geol., 58: 46–53.
- DOBRYŃSKI D. & PACHLA J.P. 1997 – Modelowanie geochemiczne. [W:] Problemy wykorzystania wód podziemnych w gospodarce komunalnej. Mat. XII Symp. Nauk-Tech. Częstochowa: 98–103.
- DOWGIAŁO J., KLECZKOWSKI A.S., MACIOSZCZYK T. & RÓŻKOWSKI A. (red.) 2002 – Słownik hydrogeologiczny. PIG, Warszawa., s. 461.
- DZOMBAK D.A. & MOREL F.M.M. 1990 – Surface complexation modeling – hydrous ferris oxide. New York, John Wiley., s. 393.
- ENGI M. 1992 – Thermodynamic data for minerals: a critical assessment. [W:] Price G.D. (red.), Ross N.L. 1992 – The stability of Minerals. Chapman & Hall.: 267–328.
- JÓŹWIĄK K. 2007 – Hidrogeochemiczni modeli jak zasób dla wyjawienia początkowych stadij antropopresji. [W:] Druha miżn. nauk.-techn. konferencja „Nawkołyszanie przyrodne serowdyszczce – 2007: aktualni problemy ekolołi”. Odessa: ODEU, s. 269.
- JÓŹWIĄK K. 2010 – Analiz mołlywosti modeluwannia hidrogeochemicznych procesiw w akumulatywnych fluwialnych strukturach. Fizyczna heorafija ta heomorfołohija, 1(58): 143–153.
- JÓŹWIĄK K. 2011 – Metody ocinky pływ jakosti danych na rezultaty hidrodinamicznoho i hydrochemicznoho modeluwannia / Hidro. Materiały 5. Ukraińskiej Konferencji Naukowej (Czerniowce, 22–24 weresnia 2011), s. 297.
- JÓŹWIĄK K., ANDREJCZUK V. & RÓŻKOWSKI J. 2007 – Procesy rozpuszczannia skał gipsowych w zlewni Czarnego Potoku (Bukowina, Ukraina zachodnia) w świetle modeluwannia hydrogeochemicznego. [W:] XI Międzynarodowa Konferencja Naukowa „Hydrogeochemia”, Bratysława, 7–9.06.2007: 24–30.
- JÓŹWIĄK K., RÓŻKOWSKI J. & ANDREJCZUK W. 2008 – Uwarunkowania geogeniczne rozpuszczannia skał gipsowych w zlewni potoku Skorocickiego (Niecka Nidy) w świetle modeluwannia hydrogeochemicznego. [W:] Materiały 42. Sympozjum Speleologicznego, Tarnowskie Góry 24–26.10.2008: 67–68.
- KARLIKOWSKA J. 2001a – The geochemical model for water-rock interactions in the groundwater aquifer. Miner. Slov., 2: 18–19.
- KARLIKOWSKA J. 2001b – Zastosowanie modeluwannia geochemicznego w trzeciorzędowych zbiornikach wód podziemnych GZWP 332 i GZWP 451. [W:] Współczesne Problemy Hydrogeologii X. T. 2. Wrocław: 455–458.
- KARLIKOWSKA J. 2003 – Hydrogeochemiczny model zbiornika wód podziemnych jako podstawa zarządzannia jakością zasobów wodnych. Rozprawa doktorska. Arch. AGH, Kraków, s. 153.
- KROGULEC E. & SAWICKA K. 2012 – Modelowa analiza przekształceń chemicznych pływ technologicznych stosowanych w pozyskiwaniu gazu z łupków (shale gas) metodą szczelinowania hydrogeochemicznego. Biul. Państw. Inst. Geol., 451: 161–168..

- MACIOSZCZYK A. & DOBRZYŃSKI D. 2002 – Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych. Wyd. Nauk., PWN, Warszawa, s. 448.
- MACIOSZCZYK A. & WITCZAK S. 1999 – Współczesne problemy hydrogeochemii. Biul. Państw. Inst. Geol., 388: 139–156.
- MAŁECKI J.J. & POROWSKA D. 2011 – Rola substancji organicznej w kształtowaniu chemizmu wód podziemnych, [W:] Mat. Warszt. Nauk., 1-3 czerwca 2011, Wawrzkiowizna: 19–32.
- MAŁECKI J.J. & POROWSKA D. 2012 – The origin of chemical composition of groundwater in areas of organic matter accumulation, Peatlands in semi-natural landscape – their transformation and possibility of protection. [W:] Forsytek J. i in. (red.) Bogucki Wyd. Naukowe, Poznań: 49–58.
- MAŁECKI J., POROWSKA D. & SZOSTAKIEWICZ M. 2007 – Charakterystyka hydrogeochemiczna wód podziemnych na stacji badawczej Wydziału Geologii UW. [W:] Mat. Symp. „Współczesne problemy hydrogeologii”, Krynica, t. 2: 123–134.
- MAŁECKI J. & SZOSTAKIEWICZ M. 2005 – Rola parowania terennego w kształtowaniu chemizmu płytkich wód podziemnych. [W:] Hydrogeochemia'05, zbornik z międzynarodowej vedeckiej konferencji: 167–172.
- MAŁECKI J. & SZOSTAKIEWICZ M. 2008 – Wykorzystanie modelu numerycznego do obliczeń denudacji chemicznej zlewni potoku Białego (Tatry Zachodnie). Biul. Państw. Inst. Geol., 431: 127–134.
- MAŁECKI J., NAWALANY M., WITCZAK S. & GRUSZCZYŃSKI T. 2006 – Wyznaczanie parametrów migracji zanieczyszczeń w ośrodku porowatym dla potrzeb badań hydrogeologicznych i ochrony środowiska. Poradnik metodyczny. Ministerstwo Środowiska.
- NORDSTROM D.K., PLUMMER L.N., LANGMUIR D.B.E., MAY H.M., JONES B.F. & PARKHURST D.L. 1990 – Revised chemical equilibrium data for major water-mineral reactions and their limitations. [W:] Bassett R.L., Melchior D. (red.) Chemical modeling in aqueous system II. Washington D.C., American Chemical Society Symposium Series 416: 398–413.
- PAWLICKA D. 2000 – Zawartość wybranych gazów (tleny i dwutlenku węgla) w wodach opadowych oraz podziemnych strefy aeracji i saturacji na przykładzie stacji hydrogeologicznej w Granicy (Kampinowski Park Narodowy). Prz. Geol., 48: 1000–1004.
- PAWLICKA D. 2001 – Wyniki badań zawartości tlenu i dwutlenku węgla w wodach podziemnych ujmowanych podczas próbnych pompowań na terenie stacji badawczej przy Wydziale Geologii UW. Prz. Geol., 49: 1089–1095.
- PAWLICKA D. 2003 – Content of dissolved oxygen and carbon dioxide in rainwaters and groundwaters within the forest reserve of the Kampinos National Park and the urban area of Warsaw, Poland. Geol. Quart., 47: 187–194.
- PAWLICKA D. & MAŁECKA D. 2003 – Zmiany chemizmu wód gruntowych w obrębie warstwy wodonośnej na przykładzie poligonu Pożary (Kampinowski Park Narodowy), [W:] Mat. Symp. „Współczesne problemy hydrogeologii”, Jastrzębia Góra, t. XI, cz. 2: 237–245.
- POROWSKA D. 2004 – Zawartość rozpuszczonego tlenu i dwutlenku węgla w wodach podziemnych wybranych środowisk hydrogeochemicznych. Monografie Komitetu Gospodarki Wodnej Polskiej Akademii Nauk, z. 24: 1–142.
- POROWSKA D. 2006 – Ocena agresywności wód podziemnych na podstawie badań laboratoryjnych oraz modelowania geochemicznego. [W:] Mat. Międz. Konf. Nauk. „Hydrogeochemia'06”, Sosnowiec, t. X: 91–94.
- POROWSKA D. 2007a – Zróżnicowanie składu chemicznego wód w strefie wahań zwierciadła wody na przykładzie poligonu Kampinos. Prz. Geol., 55: 71–78.
- POROWSKA D. 2007b – Dissolved oxygen and inorganic carbon in groundwater within peatland area. [W:] Mat. Międz. Konf. Nauk. „Hydrogeochemia'07”, Bratysława, t. XI: 118–123.
- POROWSKA D. 2010 – Zastosowanie wskaźników nasycenia SI do wyznaczenia strefy zanieczyszczenia wód podziemnych wokół składowiska odpadów. [W:] Stan i antropogeniczne zmiany jakości wód w Polsce, Wyd. Uniwersytetu Łódzkiego, 6: 109–117.
- POROWSKA D. & LEŚNIAK P. M. 2008 – Identyfikacja procesów kształtujących skład chemiczny wód podziemnych poniżej torfowiska - Pożary, Kampinowski Park Narodowy, Prz. Geol., 56: 982–990.
- POROWSKA D. & MAŁECKI J.J. 2009 – Analiza czynników formujących skład chemiczny wód podziemnych na stacjach badawczych w Warszawie i Radostowie. Biul. Państw. Inst. Geol., 436: 379–386.
- POROWSKA D. & MAŁECKI J.J. 2011 – Analiza czynników kształtujących zawartość węgla nieorganicznego i organicznego w wodach podziemnych w obszarach występowania substancji organicznej – rezerwat Pożary (Kampinowski Park Narodowy). Biul. Państw. Inst. Geol., 445: 463–474.
- SAWICKA K. 2008 – Analiza strefowości hydrogeochemicznej w rynie brwinowskiej. (praca doktorska, niepublikowana, Arch. Wyd. Geologii, UW).
- SAWICKA K. 2009 – Ocena hydrogeochemicznego współdziałania wód podziemnych rynny brwinowskiej i niecki mazowieckiej na podstawie modelowania dróg reakcji. Biul. Państw. Inst. Geol., 436: 455–462.
- SOLOVEY T.B. & JÓŹWIĄK K. 2008a – Geochemiczne modelowanie jak komputerowy algorytm dla dosłidzenia procesów formowania chemicznego składu. [W:] X Konhres Ukrajins'ko ho heograficznego towar. Kijów – 26–29 bereznia 2008: 93–94.
- SOLOVEY T.B. & JÓŹWIĄK K. 2008b – Practical application of geochemical modeling in analysis of changes of chemical composition of waters within a karst environment (gypsum karst of Czarny Potok valley, SW Ukraine). [W:] Methodology of landscape research: Guide and Abstracts of International Conference, Poland 3–5 march 2008 - Sosnowiec-Krynica: 85–88.
- SZOSTAKIEWICZ M. 2003 – Ilościowa ocena denudacji chemicznej zlewni potoku Macelowego (Pieniński Pas Skalkowy) przy wykorzystaniu modeli numerycznych. [W:] Współczesne problemy hydrogeologii, Wydział Budownictwa Wodnego i Inżynierii Środowiska Politechniki Gdańskiej: 447–450.
- SZOSTAKIEWICZ-HOŁOWNIA M. 2009 – Agresywność wód powierzchniowych i podziemnych zlewni Białego Potoku (Tatry Zachodnie). Biul. Państw. Inst. Geol., 436: 515–522.
- SZOSTAKIEWICZ-HOŁOWNIA M. 2011 – Empiryczna ocena wiarygodności określenia denudacji chemicznej zlewni Macelowego Potoku metodą modeli numerycznych. Biul. Państw. Inst. Geol., 445: 685–692.
- SZOSTAKIEWICZ M. & MAŁECKI J. 2006 – Zastosowanie modelowania geochemicznego do ilościowej oceny denudacji chemicznej. Prz. Geol., 54: 1007–1010.
- SZOSTAKIEWICZ-HOŁOWNIA M., MAŁECKI J. & MATYJASIK M. 2010 – Evaluation of the accuracy of determination of the chemical denudation based on numerical geochemical modeling. Biul. Państw. Inst. Geol., 441: 175–182.
- ZHU C. & ANDERSON G. 2002 – Environmental Applications of Geochemical Modeling. Cambridge University Press., s. 284.

Praca wpłynęła do redakcji 24.07.2012 r.

Po recenzji akceptowano do druku 27.11.2012 r.