

ZASTOSOWANIE MODELOWANIA GEOCHEMICZNEGO DO OCENY WARUNKÓW KSZTAŁTOWANIA SIĘ SKŁADU CHEMICZNEGO WÓD PODZIEMNYCH W REJONIE UJĘCIA GLIWICE ŁABĘDY

APPLICATION OF GEOCHEMICAL MODELLING IN ASSESSING GROUNDWATER CHEMISTRY EVOLUTION IN THE GLIWICE ŁABĘDY INTAKE AREA

SABINA JAKÓBCZYK¹, ANDRZEJ KOWALCZYK¹

Abstrakt. W artykule przedstawiono wyniki przestrzennej i czasowej analizy zmian składu chemicznego wód podziemnych w węglanowym zbiorniku triasowym w rejonie ujęcia Gliwice Łabędy na przestrzeni lat 1995–2010 oraz wyniki modelowania geochemicznego. Jego celem było dokonanie oceny ilościowej procesów geochemicznych aktywnych w badanej części zbiornika i ich wpływu na kształtowanie się składu chemicznego wód podziemnych. Przestrzenne zróżnicowanie składu chemicznego wód podziemnych przejawia się przede wszystkim podwyższoną mineralizacją, do poziomu 2750 mg/dm^3 i zróżnicowanymi, często także podwyższonymi zawartościami jonów głównych, np. Cl^- do około 1120 mg/dm^3 , SO_4^{2-} do około 430 mg/dm^3 . W szczególności podwyższone wartości stężeń składników występują po zachodniej stronie rynn erozyjnej wypełnionej osadami miocenu, zawierającymi wkładki ewaporatów, takich jak gips, anhydryt czy halit. Sugeruje to istotny wpływ tych osadów na skład chemiczny wód w utworach węglanowych triasu. Wyniki modelowania geochemicznego, wykonane przy pomocy programu Phreeqc, umożliwiają identyfikację głównych procesów geochemicznych kształtujących aktualny skład chemiczny wód podziemnych w utworach węglanowych triasu na omawianym obszarze. Są to: rozpuszczanie minerałów węglanowych i ewaporatów oraz utlenianie siarczków i denitryfikacja. Procesy utleniająco-redukcyjne odgrywają ważną rolę szczególnie w obszarach użytkowanych rolniczo, gdzie odnotowano znaczny wzrost stężeń azotanów. Modelowanie geochemiczne umożliwiło także wyjaśnienie genezy jonów SO_4^{2-} w wodach (utlenianie siarczków i rozpuszczanie gipsów) w różnych miejscach obszaru badań.

Słowa kluczowe: skład chemiczny wód podziemnych, modelowanie geochemiczne, Phreeqc, węglanowy kompleks wodonośny triasu, ujęcie Gliwice Łabędy.

Abstract. Paper presents results of spatial and temporal analysis of groundwater chemistry in Triassic fractured-karst-porous aquifer in the area of Gliwice Łabędy well field for the years 1995–2010. Outcome of geochemical modelling was also described as a tool for quantitative assessment of geochemical processes active in that part of the carbonate aquifer. Spatial heterogeneity of groundwater chemistry within the study area is manifested mainly by higher mineralization and concentrations of major ions west of the trough filled with Miocene evaporite deposits, what reflects significant impact of Miocene sediments on the groundwater chemistry. Major processes controlling chemical composition of groundwater within the study area are dissolution of carbonates and evaporites, sulfides oxidation and denitrification. Redox processes play an important role particularly in the agricultural area where elevated concentrations of nitrates were observed. Geochemical modelling with Phreeqc allowed the authors to distinguish sources of sulphates in groundwater (sulphides oxidation and gypsum dissolution) in different parts of the investigated aquifer.

Key words: groundwater chemistry, geochemical modelling, Phreeqc, Triassic carbonate aquifer, Gliwice Łabędy intake.

¹ Uniwersytet Śląski, Zakład Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej, ul. Będzińska 60, 41-200 Sosnowiec; e-mail: sabina.jakobczyk@us.edu.pl, andrzej.kowalczyk@us.edu.pl

WSTĘP

Ujęcie wód podziemnych Gliwice Łabędy stanowi najważniejsze źródło zaopatrzenia w wodę pitną dla mieszkańców miasta Gliwice. Jest to także największe ujęcie eksploatujące wody z triasowego zbiornika GZWP Nr 330 Gliwice. Na przestrzeni kilkudziesięciu lat eksploatacji tego ujęcia obserwuje się postępujące zmiany składu chemicznego, prowadzące do pogarszania się jakości wody. Przejawia się to podwyższonymi stężeniami jonów głównych, m.in. Cl^- , SO_4^{2-} i NO_3^- . Było to powodem zamknięcia lub likwidacji

kilku studni. Postępujące w czasie zmiany składu chemicznego wód, a także jego znaczne zróżnicowanie w rejonie ujęcia skłoniły autorów do podjęcia badań, których celem jest identyfikacja głównych czynników oraz procesów kształtujących skład chemiczny wód podziemnych. Do interpretacji wyników analiz chemicznych wykorzystano modelowanie geochemiczne – modelowanie specjacyjne oraz modelowanie dróg reakcji, przy użyciu programu Phreeqc (Parhurst, Appelo, 1999).

WARUNKI HYDROGEOLOGICZNE W REJONIE UJĘCIA ŁABĘDY

Studnie ujęcia Łabędy eksploatują wodę podziemną z triasowego głównego zbiornika wód podziemnych GZWP Nr 330 Gliwice. Zbiornik ten został wydodrębniony w węglanowych utworach triasu dolnego (górną pstrę piaskowiec) i środkowego (wapień muszlowy) spoczywających na klastycznych osadach dolnych ogniw triasu (dolny i środkowy pstrę piaskowiec). Skałami wodonośnymi są zróżnicowane facjalnie wapień, dolomity i margle, silnie spękań i pocięte licznymi uskoki. Obejmuje on zatem dwa poziomy wodonośne górnego pstręgo piaskowca i wapienia muszlowego, które ze względu na podobieństwo litologiczne oraz łączność hydrauliczną między nimi traktowane są łącznie, jako kompleks wodonośny serii węglanowej triasu, a jego

miąższość wynosi od kilku do około 200 m (Różkowski i in., 1997). Jest to zbiornik, pod względem hydraulicznym, odkryty na przeważającej części obszaru. Jedynie w zachodniej części, na około 90 km² kompleks wodonośny triasu występuje pod przykryciem izolujących osadów miocenu, które osiągają maksymalną miąższość do 270 m w rynnach erozyjnej. Tam też utwory te występują bezpośrednio na utworach karbonu, ponieważ utwory triasu zostały wyerodowane. Pod względem litologicznym są to ropy i ropy z przewarstwieniami piasków, piaskowców, a także margli, wapieni i gipsów. W zasięgu występowania utworów miocenu występuje nieciągłość tworząca okno hydrogeologiczne (fig. 1). Utwory miocenu niemal na całym obszarze objętym badaniami

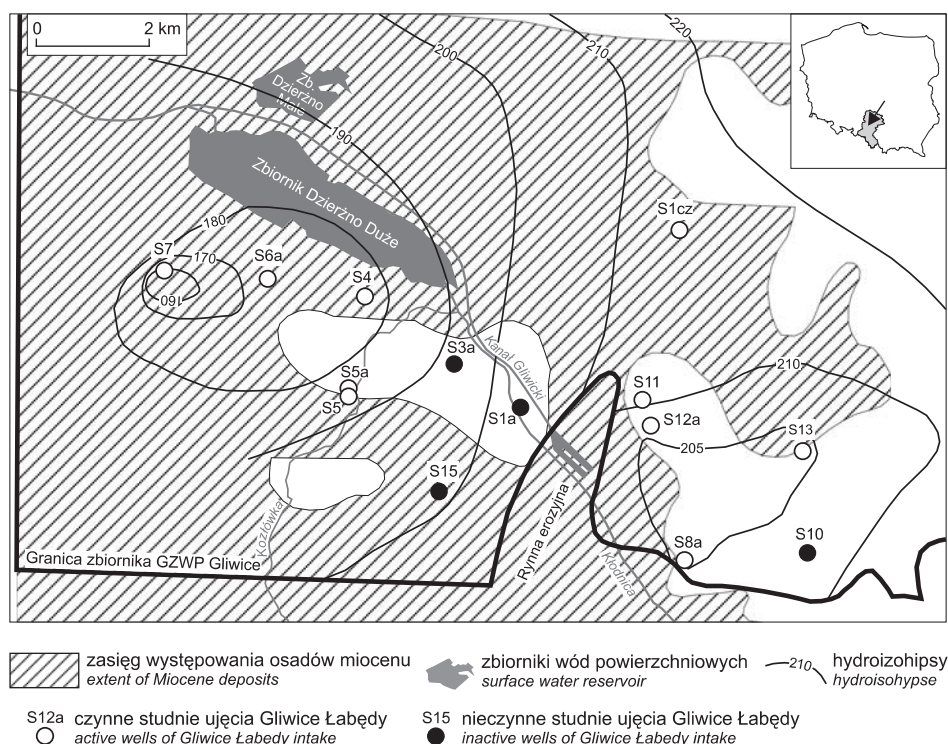


Fig. 1. Obszar badań

Study area

przykryte są osadami czwartorzędowymi o miąższości od kilku do 60 m, wykształconymi jako gliny, piaski, żwiry, mułki i ropy pochodzenia lodowcowego, wodnolodowcowego lub rzeczno-łódzkiego. Warstwy piaszczysto-żwirowe stanowią kolektor wód podziemnych, jednak brak jest występowania ciągłego poziomu czwartorzędowego na omawianym obszarze.

Zwierciadło wód podziemnych w węglanowym kompleksie wodonośnym triasu ma charakter zarówno swobodny, jak i napięty, w zależności od występowania utworów izolujących mioceenu oraz wielkości obniżenia zwierciadła w wyniku pompowania wód studniami. Przepływ wód podziemnych następuje ze wschodu i północnego wschodu w kierunku zachodnim i południowo-zachodnim. Wokół dużych ujęć wytworzyły się lokalne leje depresji zaburzające regionalny kierunek przepływu wód podziemnych. Zasilanie węglanowego kompleksu wodonośnego triasu odbywa się

głównie z infiltracji opadów atmosferycznych bezpośrednio na wychodniach i pośrednio poprzez przepuszczalne osady czwartorzędu. Pewien udział w zasilaniu tego kompleksu mają wody infiltrujące z cieków powierzchniowych. Znikomy jest natomiast udział zasilania na drodze przesączania wód opadowych przez słaboprzepuszczalne osady mioceenu (Kowalczyk, 2003).

Ujęcie Łabędy składa się obecnie z 19 studni o głębokościach od 76 do 289 m. Pobór wody tym ujęciem wynosił w 1995 roku 37 000 m³/24h i od tamtej pory stopniowo malał do wartości około 29 000 m³/24h w 2008 r. Zwierciadło wód podziemnych podniosło się w tym czasie maksymalnie o 64 metry w studni S1a, w pozostałych studniach od kilkunastu do około 30 m. Obecnie zwierciadło wód podziemnych występuje na głębokości od około 6 m (studnia S1a) do 65 m (studnia S7) pod powierzchnią terenu.

METODYKA BADAŃ

Badania dotyczą składu chemicznego wód podziemnych w południowo-zachodniej części zbiornika GZWP Gliwice w latach 1995–2010. Zgromadzono wyniki analiz fizykochemicznych wód podziemnych z 18 otworów studziennych ujmujących węglanowy kompleks wodonośny triasu. Dane te pochodzą z archiwum Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji Sp. z o.o. w Gliwicach oraz z dokumentacji hydrogeologicznej określającej warunki hydrogeologiczne dla ustalenia obszaru ochronnego zbiornika wód podziemnych Gliwice GZWP Nr 330 (Włostowski i in., 2005). Dokumentacja zawiera ponadto wyniki analiz składu izotopowego siarki w siarczanach rozpuszczonych w wodach podziemnych trzech studni ujęcia Gliwice Łabędy (S3a, S13 i S15). Dodatkowo wykorzystano wyniki 7 analiz chemicznych wód podziemnych z wybranych studni ujęcia Gliwice Łabędy, opróbowanych jesienią 2010 roku. W badaniach wykorzystano wyłącznie pełne analizy chemiczne, które jednak w większości nie zawierały oznaczeń sodu i potasu, co utrudniło proces weryfikacji analiz w oparciu o błąd bilansu jonowego. Analizy wód podziemnych większości studni charakteryzowały się ujemnym błędem bilansu jonowego, który z reguły nie przekraczał wartości –10%,

co świadczy o niedoborze kationów. Analizy chemiczne wód podziemnych, w których występowały wysokie stężenia jonów Cl⁻, posiadały znaczny błąd bilansu i w takim przypadku zdecydowano się obliczyć stężenie sodu, przyjmując, że to ten kation jest odpowiedzialny za zbilansowanie nadwyżki ładunków ujemnych w badanej wodzie. W ramach niniejszej pracy wykorzystano łącznie wyniki 720 analiz fizykochemicznych wód podziemnych z lat 1995–2010, które przeszły pomyślnie pracochłonną weryfikację utrudnioną z powodu braku oznaczeń sodu i potasu. W badaniach wykorzystano program do modelowania geochemicznego Phreeqc, przy użyciu którego obliczono błąd bilansu jonowego, aktywności specjacji występujących w wodzie, wskaźniki nasycenia (SI) dla wybranych minerałów, stężenia sodu dla wód o stosunkowo wysokich zawartościach jonów Cl⁻, a także przeprowadzono symulację różnych procesów geochemicznych metodą „modelowania wprost” dla wód z wybranych studni ujęcia Gliwice Łabędy. Do modelowania specjacyjnego wykorzystano wszystkie zweryfikowane analizy chemiczne, z kolei materiałem wejściowym do modelowania dróg reakcji były arbitralnie wybrane analizy z początku okresu obserwacji.

SKŁAD CHEMICZNY WÓD PODZIEMNYCH

Wody podziemne w rejonie ujęcia Gliwice Łabędy charakteryzują się obojętnym lub słabo zasadowym odczynem (6,8–7,9). Skład chemiczny wód wykazuje wyraźne zróżnicowanie pomiędzy studniami zlokalizowanymi po wschodniej i zachodniej stronie rynn erozyjnej wypełnionej osadami mioceenu (fig. 1). Wody ze studni znajdujących się po wschodniej stronie rynn charakteryzują się zawartością substancji rozpuszczonych na poziomie 235–500 mg/dm³. Natomiast wody ujmowane przez studnie zlokalizowane po zachodniej stronie odznaczają się wyższą mineralizacją, wyrażoną za-

wartością substancji rozpuszczonych od 370 do 2750 mg/dm³. Są to zatem wody słodkie oraz słonawe (słabo zmineralizowane), według podziału Witczaka i Adamczyka (1995). Generalnie można stwierdzić, że zakresy stężeń poszczególnych jonów są wyższe w przypadku wód po zachodniej stronie obszaru badań. Dla wód ujmowanych studniami zlokalizowanymi po stronie wschodniej zakresy stężeń jonów HCO₃⁻, SO₄²⁻ i Cl⁻ wynoszą odpowiednio 183–335, 15,8–122,0 oraz 12–56 mg/dm³. Dla wód podziemnych eksploatowanych po zachodniej stronie stężenia te zawierają się odpowiednio w prze-

działach: 207,5–592,0, 109–434 oraz 4,2–1122,0 mg/dm³. W przypadku kationów zakresy stężeń Ca²⁺ i Mg²⁺ wynoszą dla wód eksploatowanych po stronie wschodniej odpowiednio: 54,5–104,0 oraz 10,8–48,0 mg/dm³, a dla wód ujmowanych po stronie zachodniej: 66–271 oraz 11,5–97,0 mg/dm³.

Dominującym typem chemicznym (wg klasyfikacji Szczurkiewicza i Priklonńskiego) wód występujących po wschodniej stronie obszaru badań jest HCO₃–Ca–Mg oraz HCO₃–SO₄–Ca–Mg, natomiast po stronie zachodniej obserwuje się większe zróżnicowanie typów chemicznych. W pobliżu rynny erozyjnej wody charakteryzują się dużym udziałem Cl⁻ i reprezentują typy: Cl–Na–Ca, Cl–HCO₃–Na–Ca, Cl–HCO₃–SO₄–Ca–Na, Cl–HCO₃–SO₄–Ca–Na–Mg, bądź też SO₄–HCO₃–Ca, SO₄–HCO₃–Ca–Mg i SO₄–HCO₃–Cl–Ca w obszarze występowania wkładek gipsowych w utworach miocenu. Pozostałe studnie zlokalizowane na zachód od rynny eksploatują wody HCO₃–SO₄–Ca i HCO₃–SO₄–Ca–Mg.

Rozkład przestrzenny stężeń składników wrażliwych na warunki utleniająco-redukcyjne, reprezentowanych przez jony NO₃⁻, NH₄⁺, Fe⁺ i Mn²⁺, nie jest tak przejrzysty, jak w przypadku wymienionych jonów głównych. Generalnie wyższe stężenia jonów NO₃⁻ występują po stronie zachodniej (maks. 35,7 mg/dm³), ale zarówno po stronie wschodniej, jak i zachodniej występują wody o niskich stężeniach azotanów. Analizując rozkład zawartości jonu NH₄⁺ w wodach podziemnych, zauważyć można, że wody występujące we wschodniej części obszaru badań charakteryzują się niewielkimi stężeniami tego składnika (0,0–0,4 mg/dm³), w przeciwieństwie do części zachodniej obszaru, gdzie szczególnie

w studniach zlokalizowanych blisko rynny erozyjnej (S1a, S3a, S15), stężenia jonu amonowego dochodziły do 19 mg/dm³. Stężenia Fe²⁺ i Mn²⁺ wykazują wyższe wartości po zachodniej stronie, gdzie większość obszaru znajduje się pod przykryciem słabo przepuszczalnych utworów miocenu. Osiągają one wartości w zakresach odpowiednio 0,02–4,36 i 0,006–0,960 mg/dm³, natomiast w części wschodniej: 0,0–0,37 oraz 0,001–0,364 mg/dm³.

Rozpatrując skład chemiczny wód podziemnych węglanowego kompleksu wodonośnego triasu w rejonie ujęcia Gliwice Łabędy na przestrzeni lat 1995–2010, można zauważyć pewne ukierunkowane jego zmiany w czasie, wyrażające się wzrostem zawartości niektórych z analizowanych składników wód. Największe zmiany stężeń składników odnotowano dla wody eksploatowanej przez studnię S1a, znajdującą się po zachodniej stronie rynny erozyjnej. Wyraźnemu wzrostowi stężeń jonów Cl⁻ towarzyszy wzrost zawartości jonów SO₄²⁻ oraz Ca²⁺, Fe²⁺ i NO₃⁻, a także zasadowości. W wodach ze wszystkich studni zlokalizowanych po stronie wschodniej widoczny jest wyraźny wzrost stężeń jonów NO₃⁻, natomiast w części zachodniej dotyczy to tylko wód z niektórych studni, z reguły zlokalizowanych w obszarach intensywnie użytkowanych rolniczo. Ponadto zauważa się wyraźny wzrost stężeń Ca²⁺ i SO₄²⁻ w wodzie ze studni S15. W wodach niektórych studni nie obserwuje się zmian stężeń głównych jonów w rozpatrywanym przedziale czasowym, w innych zaobserwowano mniej lub bardziej widoczne trendy wzrostowe stężeń chlorków, siarczanów, wapnia lub manganu.

IDENTYFIKACJA CZYNNIKÓW I PROCESÓW KSZTAŁTUJĄCYCH SKŁAD CHEMICZNY WÓD NA PODSTAWIE MODELOWANIA GEOCHEMICZNEGO

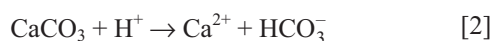
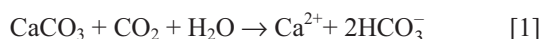
Skład chemiczny wód podziemnych w rejonie ujęcia Gliwice Łabędy jest formowany przez szereg czynników zarówno naturalnych, jak i antropogenicznych. Obszar badań charakteryzuje się zróżnicowanym zagospodarowaniem przestrzennym, co determinuje charakter potencjalnych czynników antropogenicznych. Intensywna działalność rolnicza, przemysł ciężki, zwarta i rozproszona zabudowa mieszkalna, a także obecność silnie zanieczyszczonych rzek o charakterze infiltrującym to podstawowe elementy, które mogą stanowić źródło zanieczyszczeń wód podziemnych z powierzchni terenu. Zmiany poboru wód na przestrzeni ostatnich lat decydują w dużej mierze o warunkach hydrodynamicznych w warstwie wodonośnej, a zatem mogą determinować charakter i intensywność procesów geochemicznych jakie zachodzą w środowisku wód podziemnych. Wydaje się jednak, że podstawowym czynnikiem decydującym o składzie chemicznym wód w rejonie ujęcia Gliwice Łabędy jest skomplikowana budowa geologiczna i charakter geochemiczny ośrodka wód podziemnych.

W celu scharakteryzowania warunków i wyjaśnienia procesów zachodzących w badanym środowisku wód podziemnych, determinujących skład chemiczny tych wód, dokonano oceny stopnia ich nasycenia względem kalcytu, do-

lomit i gipsu, a także dokonano analizy stosunków molowych jonów Ca²⁺, Mg²⁺, HCO₃⁻ i SO₄²⁻. Dominującym procesem geochemicznym na badanym obszarze jest rozpuszczanie minerałów węglanowych. Potwierdza to fakt, że woda ze wszystkich studni ujęcia charakteryzuje się stanem nasycenia względem kalcytu lub wykazuje przesylenie. Na wykresie przedstawiającym stopień nasycenia wód podziemnych względem kalcytu (fig. 2) większość wód mieści się ponad linią obrazującą stan równowagi względem tego minerału (SI = 0). W węglanowych zbiornikach wód podziemnych często obserwuje się zwiększoną rozpuszczalność kalcytu (Plummer i in., 1990; Appelo, Postma, 2007), dlatego na wykresie zaznaczono również linię przedstawiającą zwiększony wskaźnik nasycenia dla kalcytu (SI = 0,2), obserwowany w innych zbiornikach węglanowych. Widać wyraźnie, że znaczna część wód podziemnych mieści się także ponad tą dodatkową linią.

W przypadku dolomitu zdecydowana większość wód cechuje się stanem nasycenia względem tego minerału, choć wskaźniki nasycenia obliczone przy użyciu programu Phreeqc są nieco niższe niż w przypadku kalcytu. Różnice w wielkości zasadowości w wodach na obszarze badań wskazują na dodat-

kowe procesy, które kontrolują intensywność rozpuszczania i wytrącania minerałów węglanowych. Na wykresie przedstawiającym zależność stężeń jonów wapnia od zasadowości można wyodrębnić obszary odzwierciedlające różne warunki rozpuszczania kalcytu i dolomitu (fig. 3). Najliczniejszą grupę stanowią wody o najniższej zasadowości i zawartości jonów Ca^{2+} . Są to przede wszystkim wody ze studni zlokalizowanych po wschodniej stronie obszaru badań. Porównanie stosunków molowych $\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$ oraz $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ pozwala wstępnie określić warunki rozpuszczania minerałów węglanowych. Wartości stosunków wynoszące około 0,5 charakteryzują środowisko rozpuszczania kalcytu i dolomitu w systemie otwartym [1], czyli przy stałej dostawie CO_2 (Stumm, Morgan, 1996), natomiast wartość zbliżona do 1 może świadczyć o rozpuszczaniu węglanów w systemie zamkniętym, gdzie dostęp dwutlenku węgla jest ograniczony [2].



Jak wynika z analizowanych wykresów (fig. 3), większość wód eksploatowanych po stronie wschodniej wykazuje cechy zbliżone do wód występujących w otwartym systemie rozpuszczania kalcytu. Wartości stosunku $\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$ (najczęściej nieco poniżej 0,5) świadczą o niejednorodnym mineralnie ośrodku skalnym i rozpuszczaniu zarówno kalcytu, jak i dolomitu, w różnych udziałach ilościowych. Wody z niektórych studni, szczególnie te o podwyższonych wartościach zasadowości, mieszczą się na wykresie pomiędzy liniami 1:1 oraz 1:2 dla $\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$ oraz $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$. Świadczy to o możliwym wpływie innych procesów na rozpuszczanie minerałów węglanowych. W przypadku wody ze studni S15 na analizowanym wykresie widać wyraźnie nadwyżkę jonów Ca^{2+} w stosunku do HCO_3^- , co sugeruje dodatkowe źródło Ca^{2+} w wodach podziemnych tej części obszaru. Stosunek molowy $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ daje pośrednio informację na temat ośrodka litologicznego wód podziemnych. W przypadku równoczesnego rozpuszczania kalcytu i dolomitu stosunek $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ jest w przybliżeniu równy 2 (Langmuir, 1971; Szramek, Walter, 2004). Na wykresie przedstawiającym zależność stężeń Ca^{2+} i Mg^{2+} (fig. 4) zaznaczono linię 2:1. Wykres ten potwierdza, że znaczna część wód na badanym obszarze rozpuszcza zarówno kalcyt, jak i dolomit ($\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+} \leq 2$). W przypadku wody ze studni S15 widać wyraźną przewagę jonów Ca^{2+} nad jonami Mg^{2+} , co najprawdopodobniej jest wynikiem rozpuszczania gipsu.

Wyraźne różnice pomiędzy wodami eksploatowanymi po wschodniej i zachodniej stronie rynnny erozyjnej wskazują na duży wpływ osadów miocenu na formowanie się składu chemicznego wód. Środowisko skał węglanowych jest bardzo wrażliwe na jakiegokolwiek zmiany warunków hydrodynamicznych, które skutkują zmianami warunków geochemicznych. Jest to szczególnie widoczne w przypadku wód eksploatowanych przez studnie S1a oraz S3a (obecnie nieczynne). Woda podziemna ze studni S1a charakteryzuje się

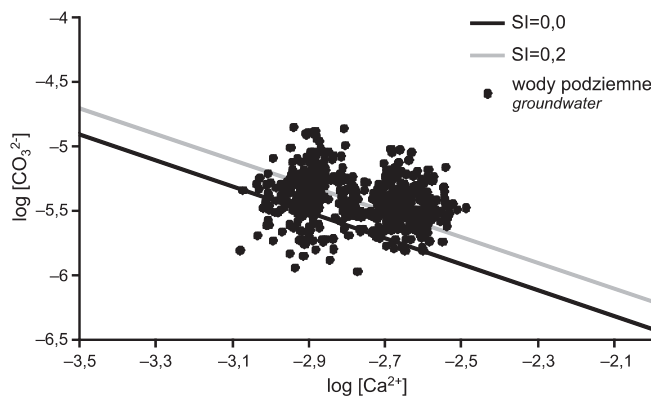


Fig. 2. Stan nasycenia wód podziemnych względem kalcytu

Na wykresie przedstawione zostały linie odpowiadające różnym wartościom wskaźnika nasycenia

Saturation conditions of groundwater with respect to calcite
Different saturation lines are shown

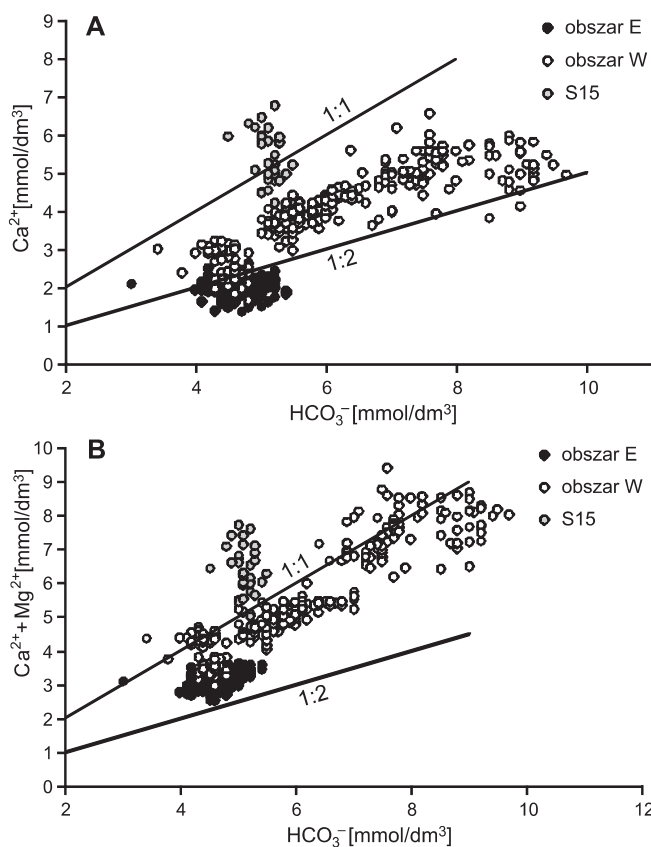


Fig. 3. Zależności $\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$ (A) oraz $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ (B) w badanych wodach

$\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$ (A) and $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ (B) ratios of groundwater in the study area

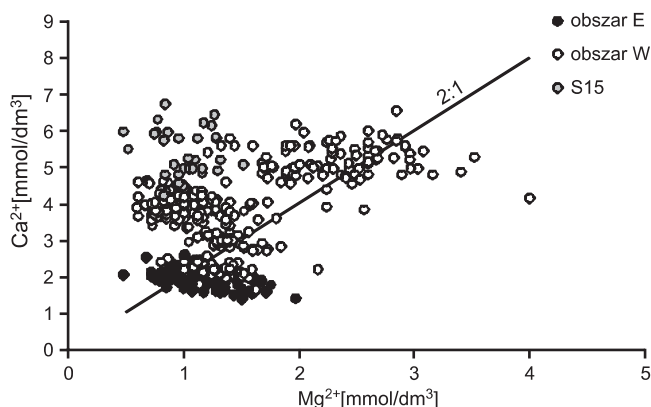


Fig. 4. Wykres prezentujący stosunek Ca^{2+} do Mg^{2+} w badanych wodach

$\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ ratio in the groundwater

najwyższymi wartościami mineralizacji oraz stężeń jonów głównych. Wysokie zawartości jonów Ca^{2+} , Mg^{2+} oraz zasadowości świadczą o dużej intensywności rozpuszczania minerałów węglanowych. Przyczyną tego mógł być znaczny wzrost zawartości jonów Cl^- i Na^+ , który, zwiększając siłę jonową roztworu, zintensyfikował procesy rozpuszczania skał zbiornikowych (wapieni i dolomitów). Wzrost stężeń siarczanów i wapnia w omawianych wodach najłatwiej można by tłumaczyć procesem rozpuszczania gipsów, które są obecne w osadach miocenu wypełniających rynnę erozyjną. Jednakże wyniki modelowania geochemicznego nie potwierdzają tej hipotezy. Wskazują one na dominujący udział procesu rozpuszczania minerałów siarczkowych (fig. 5). Utlenianie pirytu po-

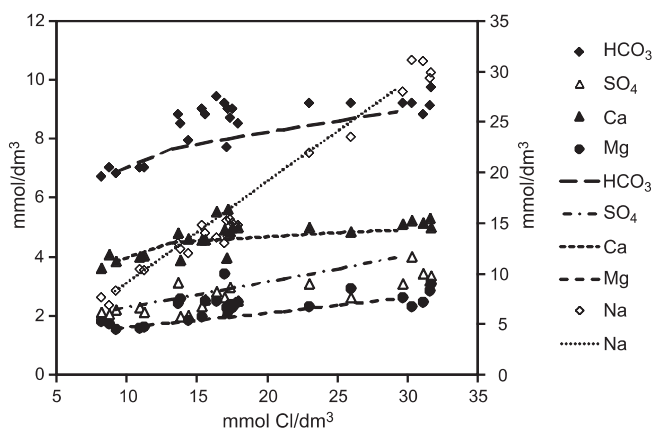


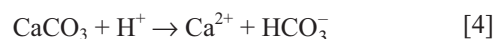
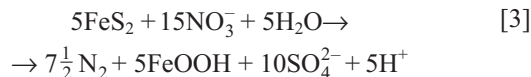
Fig. 5. Wyniki modelowania geochemicznego dla wód studni S1a

Linie przedstawiają wyniki obliczeń modelowych, punkty odzwierciedlają pomierzone stężenia

Results of geochemical modeling for groundwater of S1a well

Lines represent modeled concentrations, points show measured values

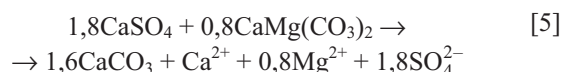
woduje uwalnianie jonów H^+ do roztworu zgodnie z reakcją [3] (Appelo, Postma, 2007), co skutkuje rozpuszczaniem minerałów węglanowych [4]. Akceptorem elektronów w tym przypadku są najprawdopodobniej azotany, których stężenia w wodzie ze studni S1a dochodziły do 15 mg/dm^3 .



Najprawdopodobniej te właśnie procesy są odpowiedzialne za występowanie najwyższych wartości zasadowości na omawianym obszarze (w rejonie studni nr S1a, S3a), gdyż tylko przy założeniu procesów utleniania siarczków, obliczone wartości zasadowości odpowiadają wartościom uzyskanym na drodze pomiarów bezpośrednich w wodach ze studni S1a. Przy założeniu procesu rozpuszczania gipsu jako głównego źródła jonów SO_4^{2-} , zawartość jonów HCO_3^- w tej wodzie byłaby znacznie niższa (Plummer i in., 1990), co wynika z obliczeń modelowych.

Zróźnicowanie litologiczne warstw wodonośnych oraz skał nadkładu ma bardzo duży wpływ na skład chemiczny wód podziemnych. W rejonie badań dość powszechnie w utworach miocenu występują warstwy gipsów i anhidrytów (Alexandrowicz, 1997). Ich rozpuszczanie skutkuje wzrostem zawartości jonów SO_4^{2-} oraz Ca^{2+} w wodach węglanowego kompleksu triasu. Wpływ rozpuszczania gipsu na skład chemiczny tych wód widoczny jest na całym obszarze badań, co potwierdza zależność stężeń jonów SO_4^{2-} od wskaźnika nasycenia wód względem gipsu (fig. 6). Szczególnie jednak proces ten widoczny jest w rejonie studni S15. Rozpuszczanie gipsu zostało zasymulowane przy pomocy programu Phreeqc. Wyniki przedstawione zostały na wykresie (fig. 7). Pochodzenie jonów SO_4^{2-} z rozpuszczania ewaporatów znajduje swoje potwierdzenie także w archiwalnych badaniach składu izotopowego siarki z rozpuszczonych w wodzie siarczanów. Badania przeprowadzone w roku 2003 wykazały wartość $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ równą 10,51 (Włostowski i in., 2005), co sugeruje, że głównym źródłem siarczanów w wodzie jest rozpuszczanie minerałów siarczanowych (Clark, Fritz, 1997). Dodatkowo występujące podwyższone zawartości jonów Cl^- oraz ich wzrost w okresie 1995–2007 w wodach ze studni S15, również sugeruje aktywne rozpuszczanie ewaporatów z osadów miocenu.

Rozpuszczanie minerałów siarczanowych takich jak gips czy anhidryt w środowisku skał węglanowych zwykle inicjuje proces dedolomityzacji, czyli proces niekongruentnego rozpuszczania dolomitu w obecności gipsu i równoczesnego wytrącania się kalcytu, według reakcji [5]. Skutkuje to wzrostem stężeń jonów Ca^{2+} , Mg^{2+} i SO_4^{2-} oraz spadkiem zasadowości (Plummer i in., 1990).



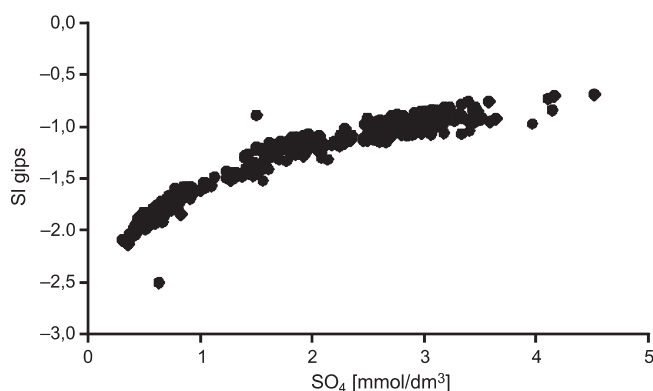


Fig. 6. Zależność pomiędzy stanem nasycenia wód podziemnych względem gipsu oraz stężeniem jonów SO_4^{2-} w wodach podziemnych

Relations between gypsum saturation of groundwater and sulphate concentration

W rejonie ujęcia Gliwice Łabędy nie zaobserwowano wyraźnych cech wód świadczących o zachodzącym w zbiorniku węglanowym procesie dedolomityzacji, takich jak wzrost stężeń Mg^{2+} czy spadek zasadowości. Może to wynikać ze stosunkowo krótkiego czasu obserwacji składu chemicznego wód podziemnych. Być może w rejonie studni S15, gdzie obserwuje się intensywne rozpuszczanie minerałów siarczanowych nie występują dolomity lub występują w zbyt małych ilościach, by proces dedolomityzacji mógł w istotny sposób wpłynąć na skład chemiczny badanych wód. Problem ten będzie przedmiotem dalszych badań.

Procesy utleniania i redukcji to kolejne reakcje, których efekty można zaobserwować w składzie chemicznym wód podziemnych obszaru badań. Żelazo występuje w podwyższonych stężeniach po zachodniej stronie obszaru badań, przede wszystkim w rejonach, gdzie zbiornik triasowy znajduje się pod przykryciem utworów miocenu, co świadczy o panujących tam warunkach bardziej redukcyjnych. Wykonane w 2010 roku pomiary zawartości tlenu w trzech studniach znajdujących się po zachodniej stronie rynny erozyjnej wykazały niskie stężenia tego gazu w wodach (0,25–0,55 mg/dm^3), a pomierzony w terenie potencjał Eh wykazał wartości ujemne, z wyjątkiem wody z jednej studni (S5a), w której stężenie

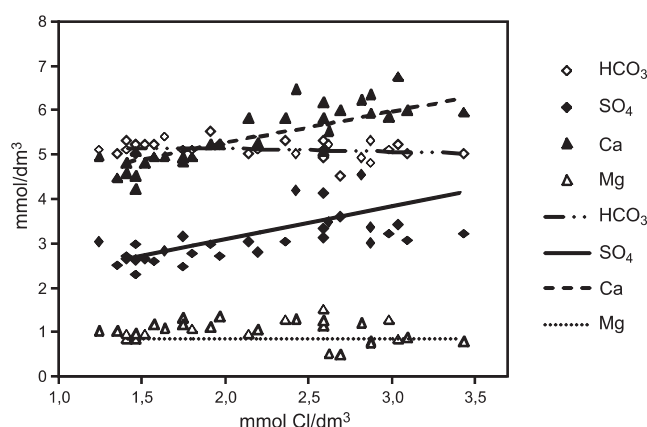


Fig. 7. Wyniki modelowania geochemicznego dla wód studni S15

Linie przedstawiają wyniki obliczeń modelowych, punkty odzwierciedlają pomierzone stężenia

Results of geochemical modeling for groundwater of S15 well

Lines represent modeled concentrations, points show measured values

nie azotanów wynosiło 19,5 mg/dm^3 . W tej samej studni stężenie żelaza występuje na bardzo niskim poziomie (poniżej 0,1 mg/dm^3). Z kolei w studni sąsiedniej (S5), której woda charakteryzuje się bardzo zbliżonym składem chemicznym, zawartość azotanów jest znacznie niższa (poniżej 1 mg/dm^3), a stężenia Fe^{2+} przekraczają 1 mg/dm^3 . Widać zatem wyraźnie jak duży wpływ na skład chemiczny eksploatowanych wód podziemnych mają skomplikowane drogi przepływu zanieczyszczeń antropogenicznych z powierzchni ziemi, w tym przypadku azotanów, które determinują stężenia innych składników wrażliwych na warunki utleniająco-redukcyjne. Utlenianie siarczków zawartych w górotworze ma miejsce także po stronie wschodniej obszaru badań, gdzie dość powszechnie występują podwyższone stężenia azotanów w wodach podziemnych. Potencjał utleniający środowiska wód jest jednak na tyle duży, że powoduje całkowite utlenienie pirytu i nie obserwuje się podwyższonych stężeń żelaza. Badania izotopowe siarki w siarczanach jakie przeprowadzono w 2003 roku w wodzie ze studni S13 wykazały ujemne wartości $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ (-2,13), co przemawia za pochodzeniem siarczanów z utleniania siarczków (Clark, Fritz, 1997).

PODSUMOWANIE

Analiza i interpretacja wyników badań fizykochemicznych wód oraz wykonane modelowanie geochemiczne umożliwiło dokonanie wstępnej oceny warunków geochemicznych panujących w węglanowym zbiorniku wodonośnym triasu w zachodniej części GZWP Gliwice. Wykonane badania uwidoczniły znaczne zróżnicowanie składu chemicznego

wód podziemnych występujących w węglanowym kompleksie wodonośnym triasu. Na przykładzie ujęcia Gliwice Łabędy widać wyraźnie mnogość czynników oraz procesów, jakie kontrolują formowanie się składu chemicznego wód w zbiorniku znajdującym się po wpływie antropopresji. Wśród czynników determinujących kształtowanie się składu

chemicznego omawianych wód podziemnych wykonane badania potwierdzają wpływ charakteru geochemicznego środowiska, w tym przypadku jest to: (i) obecność minerałów węglanowych, głównie kalcytu i dolomitu, (ii) obecność siarczanów (gipsu i anhydrytu) w utworach triasu, (iii) obecność gipsu i anhydrytu, a także halitu w osadach morskich miocenu oraz (iv) obecność siarczków żelaza, głównie pirytu, rozproszonych w skałach węglanowych triasu. Są one źródłem licznych składników wód, w szczególności jonów Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Fe^{2+} , a także podwyższonych wartości twardości i zasadowości wód. Innym istotnym czynnikiem jest niewątpliwie wpływ zanieczyszczeń z powierzchni, niosących związki azotu, pochodzących najprawdopodobniej z rolnictwa oraz ewentualnie ze ścieków bytowych i rolniczych.

Wśród procesów biorących udział w formowaniu się składu chemicznego wód węglanowego kompleksu wodonośnego wykonane badania wskazują na rozpuszczanie węglanów wapnia i magnezu zarówno w systemie otwartym, jak i zamkniętym, a także rozpuszczanie gipsu. Obecne są również procesy utleniania siarczków głównie przy udziale

azotanów. Sugerowane w wyniku przeprowadzonych badań modelowych procesy zachodzą w warunkach hydrodynamicznych modyfikowanych intensywną eksploatacją wód ujęciem Gliwice Łabędy. Zaobserwowane zmiany czasowe składu chemicznego wód podziemnych w wybranych studniach w latach 1995–2010 prawdopodobnie nie odzwierciedlają przemian geochemicznych, jakie nastąpiły w węglanowym zbiorniku w okresie od początku funkcjonowania ujęcia. Jest to jedynie wycinek czasowy, który reprezentuje ostatnie lata eksploatacji wód.

Podziękowania. Autorzy pragną skierować podziękowania dla Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji Sp. z o.o. w Gliwicach za udostępnienie danych. Podziękowania skierowane są także do Panów Sławomira Sitka i Jacka Wróbla za pomoc w pracach terenowych.

Badania prowadzono w ramach projektu badawczego Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego nr N N525 410535 pt. Wpływ terenów miejsko-przemysłowych na zasoby i eksploatację wód podziemnych na przykładzie miasta Tarnowskie Góry i Tarnów.

LITERATURA

- ALEXANDROWICZ S.W., 1997 — Lithostratigraphy of the Miocene deposits in the Gliwice area (Upper Silesia, Poland). *Bull. Pol. Acad. Sci.*, **45**: 167–179.
- APPELO C.A.J., POSTMA D., 2007 — Geochemistry, groundwater and pollution, 2nd edition. A.A. Balkema Publishers, Amsterdam.
- CLARK I., FRITZ P., 1997 — Environmental isotopes in hydrogeology. Lewis Publishers, New York.
- KOWALCZYK A., 2003 — Formowanie się zasobów wód podziemnych w utworach węglanowych triasu śląsko-krakowskiego w warunkach antropopresji. *Pr. Nauk. UŚI*, **2152**.
- LANGMUIR D., 1971 — The geochemistry of some carbonate ground waters in central Pennsylvania. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **35**: 1023–1045.
- PARKHURST D.L., APPELO C.A.J., 1999 — User's guide to PHREEQC (Version 2) — a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. USGS, Water-Resources Investigations Report.
- PLUMMER L.N., BUSBY J.F., LEE R.W., HANSHAW B.B., 1990 — Geochemical modeling of the Madison aquifer in parts of Montana, Wyoming, and South Dakota. *Water Resources Research*, **26**: 1981–2014.
- RÓŻKOWSKI A., CHMURA A., SIEMIŃSKI A. (red.), 1997 — Użytkowe wody podziemne Górnośląskiego Zagłębia Węglowego i jego obrzeżenia. *Pr. Państw. Inst. Geol.*, **159**.
- STUMM W., MORGAN J.J., 1996 — Aquatic Chemistry. Chemical equilibria and rates in natural waters. Third ed. Wiley and Sons, New York.
- SZRAMEK K., WALTER L.M., 2004 — Impact of carbonate precipitation on riverine inorganic carbon mass transport from a mid-continent, forested watershed. *Aquat. Geochem.*, **10**, 1/2: 99–137.
- WITCZAK S., ADAMCZYK A., 1995 — Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. T. 2. PIOŚ. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa.
- WŁOSTOWSKI J., OFICJALSKA H., KRAWCZYŃSKI J., PIETRZAK M., RODZUCH A., MUTER K., 2005 — Dokumentacja hydrogeologiczna określająca warunki hydrogeologiczne dla ustanowienia obszaru ochronnego zbiornika wód podziemnych Gliwice GZWP Nr 330.

SUMMARY

Major groundwater basin Gliwice is a fractured-karst-porous aquifer made up of limestones, dolomites and marls of a Triassic age, with thickness ranging from several to 200 m. In the area of Gliwice Łabędy well field the aquifer is covered partially with marine deposits of Miocene age. The study area is under strong influence of anthropogenic activity – agricul-

ture, heavy industry and polluted rivers are among potential sources of contaminants in groundwater. Intensive exploitation of water by wells resulted in hydrodynamic changes. Decreased water abstraction caused upward movement of groundwater table of up to 64 metres. Chemical data from the years 1995–2010 were analysed to identify groundwater chemistry

evolution and to recognize possible processes active in the aquifer. Geochemical modeling by means of Phreeqc software (speciation and solubility calculation as well as reaction path modeling) was applied to quantify geochemical processes. Chemical composition of groundwater in the area of Gliwice Łabędy intake shows a clear differentiation between western and eastern part of the aquifer, separated by a tectonic trough filled with Miocene deposits. Water abstracted on the western part is characterized by higher mineralization and higher concentrations of major ions, mainly chlorides (up to 1122 mg/dm^3), bicarbonates (up to 592 mg/dm^3) and sulphates (up to 434 mg/dm^3). The fact suggests that the western part of the aquifer is strongly influenced by Miocene deposits.

The most important processes controlling chemical composition of groundwater are dissolution of carbonate minerals (groundwater is saturated or supersaturated with calcite and dolomite) and evaporites (gypsum and halite), sulphide oxidation and denitrification. Sulphides are oxidated by nitrates, mostly on the eastern part of the aquifer, but also in the area of a few wells on the western part, as shown by geochemical modeling results. Another source of sulphates in the groundwater is gypsum dissolution – Phreeqc calculation for water abstracted by another well (S15) shows that gypsum is the most important source of the elevated sulphate concentrations in that area.

