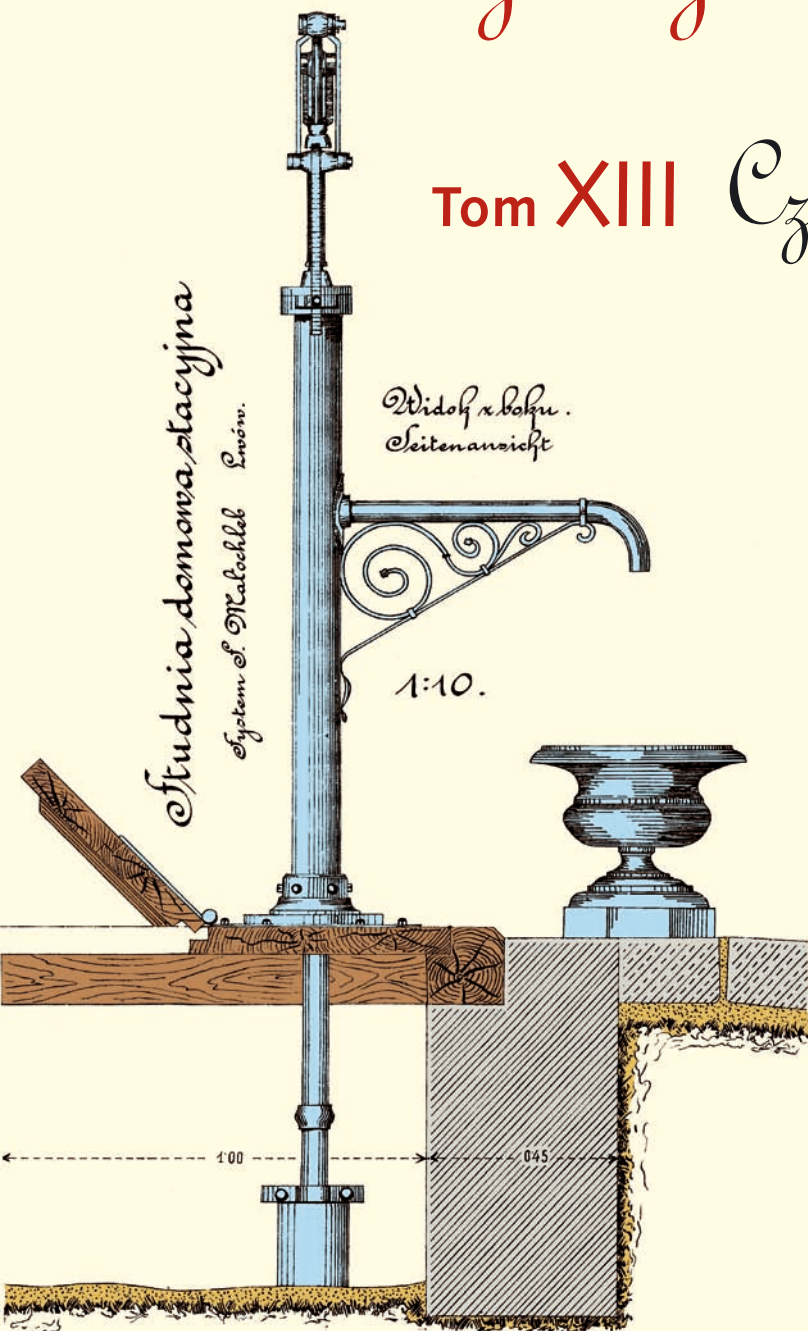


Współczesne problemy hydrogeologii

Tom XIII Część 2.



Copyright © Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH, Kraków 2007



Wydanie publikacji zostało sfinansowane przez
Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska
i Gospodarki Wodnej

Recenzenci:

Jadwiga Szczepańska
Wojciech Ciężkowski
Józef Górski
Andrzej Kowalczyk
Ewa Krogulec
Grzegorz Malina
Jerzy Małecki
Marek Marciniak
Jacek Motyka
Marek Nawalany
Jan Przybyłek
Andrzej Rózkowski
Andrzej Sadurski
Andrzej Szczepański
Stanisław Staško
Stanisław Witczak
Andrzej Zuber

Redakcja: Andrzej Szczepański, Ewa Kmiecik, Anna Żurek

Teksty artykułów w częściach 2. i 3. zostały wydrukowane z wersji elektronicznej dostarczonej przez Autorów, metodą bezpośredniej reprodukcji (*camera ready*)

Projekt okładki i stron tytułowych: Andrzej Tomaszewski

Na okładce: fragment projektu studni miejskiej we Lwowie z 1906 roku
— ze zbiorów prof. **Antoniego S. Kleczkowskiego** (1922–2006)

Korekta: Zespół

Skład komputerowy systemem $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$: pre $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ t, www.pretext.com.pl

Druk: ROMA-POL, www.romapol.pl

ISBN-13 978-83-88927-16-4

Katarzyna Samborska, Andrzej Kowalczyk

Zastosowanie diagramów stabilności i modelowania hydrogeochemicznego w celu wyjaśnienia procesów kształtujących skład chemiczny wód podziemnych ujęcia z rejonu Dąbrowy Górniczej

The Application of Stability Diagrams and the Hydrogeochemical Modelling for Identification of Hydrogeochemical Processes, Case Study in the Area of Dąbrowa Górnicza.

Słowa kluczowe diagramy redox, utlenianie pirytu, denitryfikacja, Phreeqc, procesy hydrogeochemiczne

Key words redox diagram, pyrite oxidation, denitrification, Phreeqc, hydrogeochemical processes

Abstract The studied intake of groundwater is situated in the western part of Triassic Major Groundwater Basin Olkusz-Zawiercie, about 12 km from the exploited lead-zinc ores Olkusz and Pomorzany. This intake is located in the semi-confined area. Exploitation of lead-zinc deposits and groundwater withdrawal has caused changes in the chemical composition of groundwater, although the human activity (atmospheric contamination, agriculture) has also influenced the groundwater quality in that area. On the studied area high concentration of iron, manganese, sulphates (up to 400 mg/dm³) and zinc have been observed from the middle of 90'. Redox diagrams have been constructed to explain the origin of those increasing concentrations and identification of geochemical processes responsible for this changes. Pe-pH diagrams have been made with the Phreeqc programme. The analysis of diagrams and temporal changes of iron, sulphates and zinc concentration indicate that pyrite (sulphides) oxidation is the predominant source of those elements. Initially pyrite was oxidised by oxygen, when redox conditions were changed for more aerobic, and additionally by the occurrence of nitrates (denitrification).

1. Wstęp

Procesy utleniania i redukcji (procesy redox) należą do najpowszechniej zachodzących i decydujących o składzie chemicznym wód podziemnych, zarówno w warunkach naturalnych, jak i zakłóconych antropopresją (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002). Mają one dominujący wpływ na rozpuszczanie minerałów i migrację zanieczyszczeń w wodzie. Wśród narzędzi użytecznych do identyfikacji tych procesów są diagramy stabilności, z powodzeniem stosowane od wielu lat w celu opisu procesów kształtujących skład chemiczny wód podziemnych (Ratajczak, Witczak, 1983; Brookins, 1988; Apello, Postma, 1993; Schüring i in., 2000), a także modelowanie geochemiczne.

Zmiany składu chemicznego wód podziemnych w utworach węglanowych triasu śląsko-krakowskiego są zjawiskiem powszechnie występującym i obserwowanym od szeregu lat (Witkowski, Kowalczyk, 2000). Są one związane w znacznej mierze z działalnością człowieka, a w szczególności z obniżeniem i wzniosem zwierciadła wody spowodowanymi przez górnictwo i pobór wody ujęciami studziennymi.

2. Cel i zakres pracy

Celem pracy jest określenie czynników i procesów kształtujących skład chemiczny wód podziemnych w rejonie analizowanego ujęcia przy zastosowaniu diagramów stabilności i modelowania hydrogeochemicznego. W tym celu wybrano dwie studnie S-1 i S-3, należące do tego samego ujęcia, zlokalizowanego w rejonie Dąbrowy Górniczej. Skład chemiczny wody z tych studni w okresie 20 lat uległ tak znacznemu przeobrażeniu, że woda ta, bez uzdatniania nie może być przeznaczona do spożycia. Do opracowania wykorzystano wyniki analiz wód ze studni S-1 i S-3 wykonanych: w czasie budowy ujęcia, w latach 80. oraz w latach 2004 i 2005. Skorzystano także z analizy wody wykonanej w 2001 r. dla studni Zakładów Dolomitowych w Ząbkowicach.

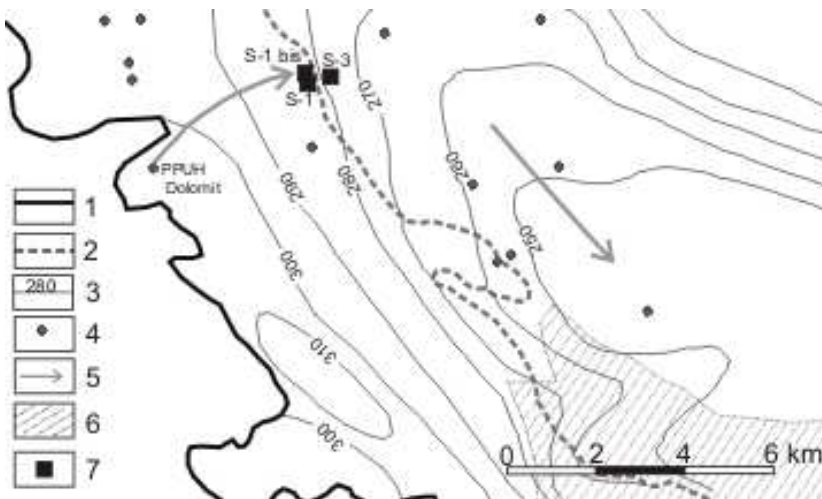
Studnie S-1 i S-3 ujmują wodę z utworów węglanowych triasu, które występują na głębokości odpowiednio od 2 m i 11,5 m do ok. 146 m p.p.t. Utwory węglanowe triasu środkowego i dolnego w omawianym regionie zawierają bogatą mineralizację siarczkową, głównie pirytu, markasytu i galeny. Studnia S-1 jest położona w obszarze wychodni wodonośnych utworów węglanowych, a studnia S-3 oddalona od niej o około 300 m, jest położona już w zasięgu warstwy utworów ilastych triasu górnego, izolujących ujmowany poziom wodonośny od powierzchni terenu. Ujęcie jest zlokalizowane na terenach rolniczych, na skraju terenów zabudowy wiejskiej, pozbawionych kanalizacji.

3. Metodyka prac

Wykonano diagramy stabilności dla metali: żelaza, manganu i cynku oraz dla azotu. Obliczenia potrzebne do konstrukcji diagramów pe-pH wykonano za pomocą programu

PhreeqC (Parkhurst, Appelo, 1999). Dzięki zastosowaniu tego programu uzyskano wieloskładnikowe diagramy stabilności dla roztworów o rozpoznanym składzie chemicznym, uwzględniającym również mikroskładniki. Granice pomiędzy fazami mineralnymi na tych diagramach wskazują na możliwość współwystępowania minerałów, co faktycznie ma miejsce w środowisku hydrogeochemicznym. Klasyczny diagram Eh-pH wymagający zestawienia reakcji chemicznych i rozwiązania równań Nernst'a został wykonany dla azotu.

Wykonano modelowanie odwrotne za pomocą programu PhreeqC (Parkhurst, Appelo, 1999) na drodze przepływu pomiędzy studnią PPUH Dolomit w Ząbkowicach i studnią S-3 w Tucznawie (rys. 1) w celu sprawdzenia hipotezy o rozpuszczaniu produktów wietrzenia siarczków (jarosytu), amorficznego wodorotlenku żelaza i denitryfikacji. Do modelowania wykorzystano następujące fazy mineralne: kalcyt, dolomit, syderyt, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, jarosyt (K i Na), smitsonit, piryt, rodochrozyt, halit i fazy gazowe: $\text{CO}_2(\text{g})$ i $\text{N}_2(\text{g})$.



Rysunek 1. Szkic hydrogeologiczny

Objaśnienia: 1 – granica GZWP Olkusz-Zawiercie; 2 – zasięg utworów kajpru; 3 – hydroizohipsy; 4 – studnie; 5 – kierunek przepływu wód; 6 – złoża Zn-Pb; 7 – studnie analizowanego ujęcia

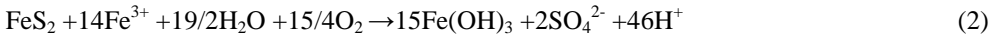
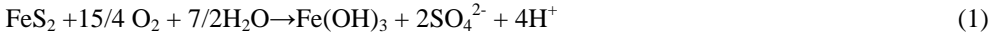
Figure 1. The hydrogeological sketch

Explanation: 1- GWB Olkusz-Zawiercie boundary; 2 – Keuper boundary; 3 – groundwater table contours; 4 – wells; 5 – groundwater flow direction; 6 – area of Zn-Pb ores; 7 – wells of the considered intake

4. Wyniki i dyskusja

Na podstawie zgromadzonych danych można założyć, że głównymi czynnikami formowania się składu chemicznego badanych wód i jego zmian w czasie są: utlenianie siarczków żelaza głównie pirytu, przez wolny tlen i w procesie denitryfikacji.

Utlenianie siarczków: pirytu i markasytu, opisują równania (Stumm, Morgan, 1996):

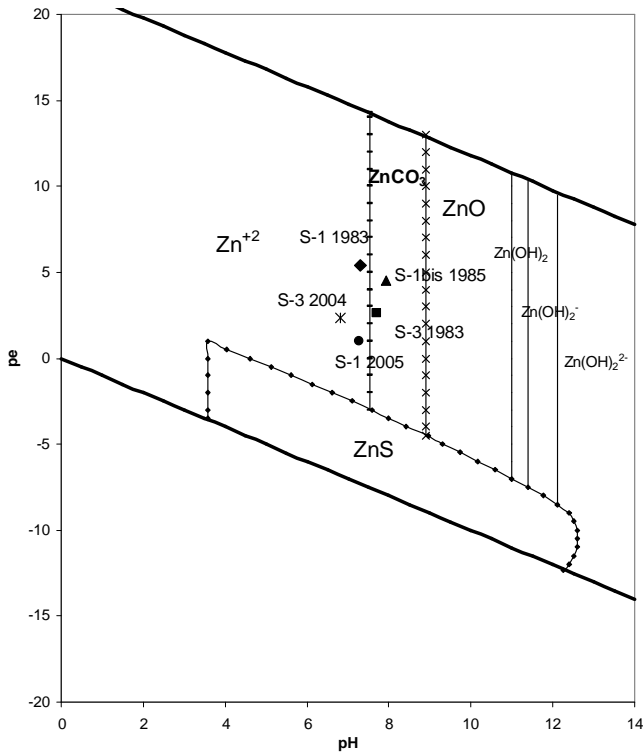


Równanie utleniania siarczku cynku opisuje równanie:

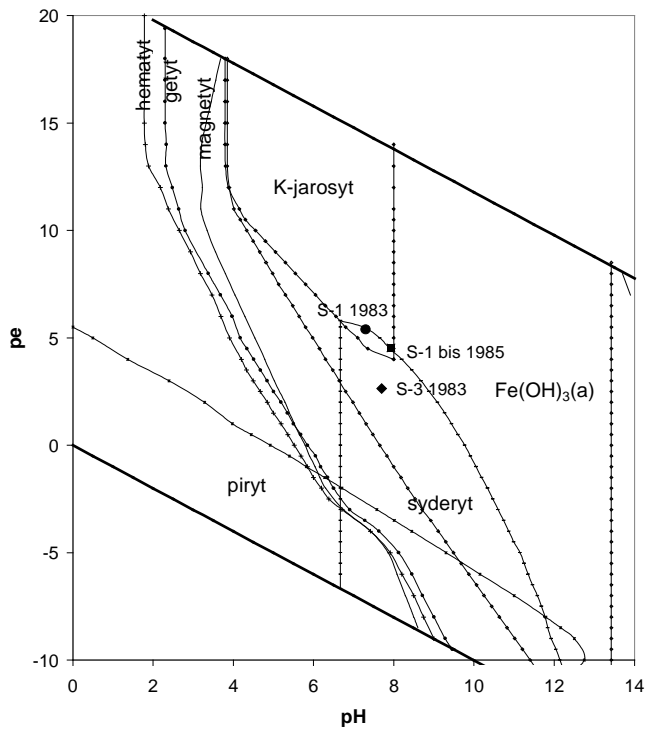


Proces utleniania siarczków wzbogaca wody podziemne m.in. w jony wodorowe, jony żelaza, cynku i siarczany. Źródłem cynku mogą być ulegające rozpadowi wodorotlenki żelaza i manganu lub smitsonit (węglan cynku), który jak pokazuje rysunek 2 może ulegać rozpuszczeniu.

Jony żelaza mogą w dalszej kolejności powodować utlenianie pirytu (reakcja (2)) lub wytrącać się w postaci nietrwałych, uwodnionych siarczanów żelazowo-żelazawych, które w czasie wzniosu zwierciadła rozpuszczają się i powodują wytrącanie bardziej trwałych minerałów z grupy jarosytu lub uwodnionego wodorotlenku żelaza. Potwierdza to wykonany diagram pe-pH dla żelaza i warunków odpowiadających początkowemu okresowi funkcjonowania ujęcia (rys. 3)

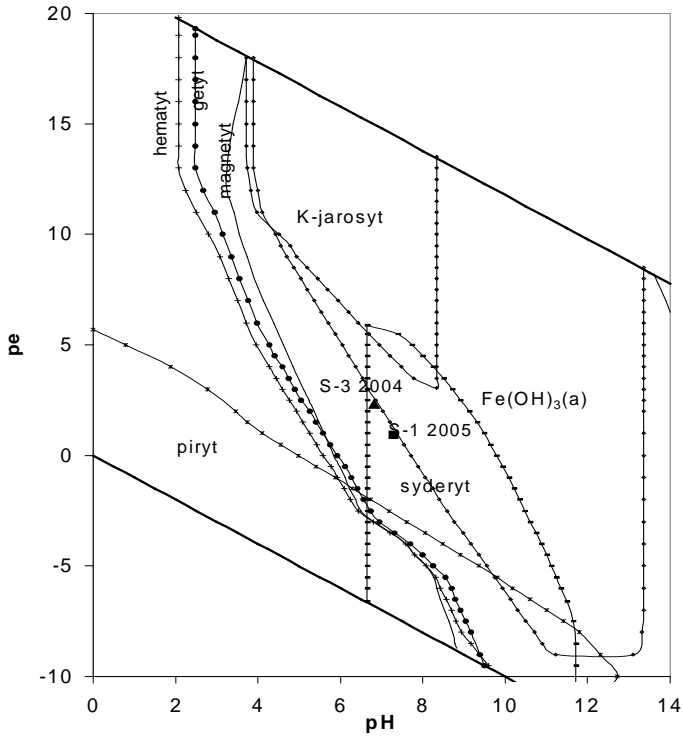


Rysunek 2. Diagram pe-pH dla cynku
Figure 2. Diagram pe-pH for zinc



Rysunek 3. Diagram pe-pH dla żelaza, warunki odpowiadają początkom eksploatacji ujęcia
Figure 3. Diagram pe-pH for iron, conditions represent the beginning of exploitation of the intake

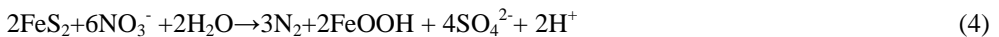
Położenie punktów odpowiadających analizom wód z roku 2004 i 2005 na rysunku 4 wskazuje na to, że w czasie eksploatacji ujęcia zmieniły się warunki na bardziej redukcyjne, co spowodowało redukcję wodorotlenku żelaza oraz jarosytu potasowego i poskutkowało wzrostem stężeń żelaza, siarczanów i potasu w badanych wodach. Zmiana warunków utleniająco-redukcyjnych jest związana ze wzniosem zwierciadła wody o ok. 20 m na skutek ograniczenia poboru.

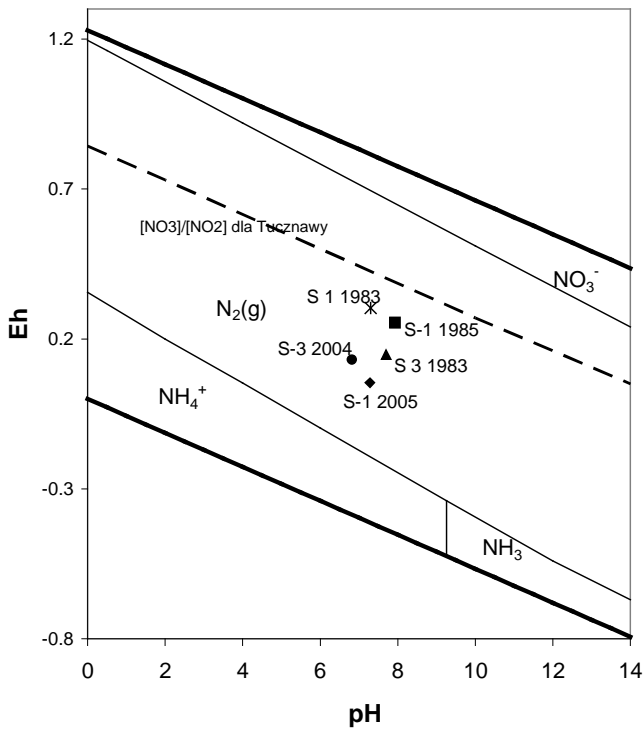


Rysunek 4. Diagram pe-pH dla żelaza, warunki odpowiadają latom 2004-2005
Figure 4. Diagram pe-pH for iron, conditions in years 2004-2005

Wzrost zawartości żelaza i siarczanów w wodach, jak również znikome zawartości lub brak azotanów, pozwala przyjąć założenie, że utlenianie siarczków żelaza zachodzi tu przy udziale innego niż tlen atmosferyczny utleniacza, a mianowicie azotanów.

W reakcji denitryfikacji donorem elektronów jest obecny w środowisku geochemicznym piryt, a azotany spełniają funkcję akceptora i powodują utlenienie siarczku. Proces ten zachodzi m.in. wg następującej reakcji (Postma i in., 1991):



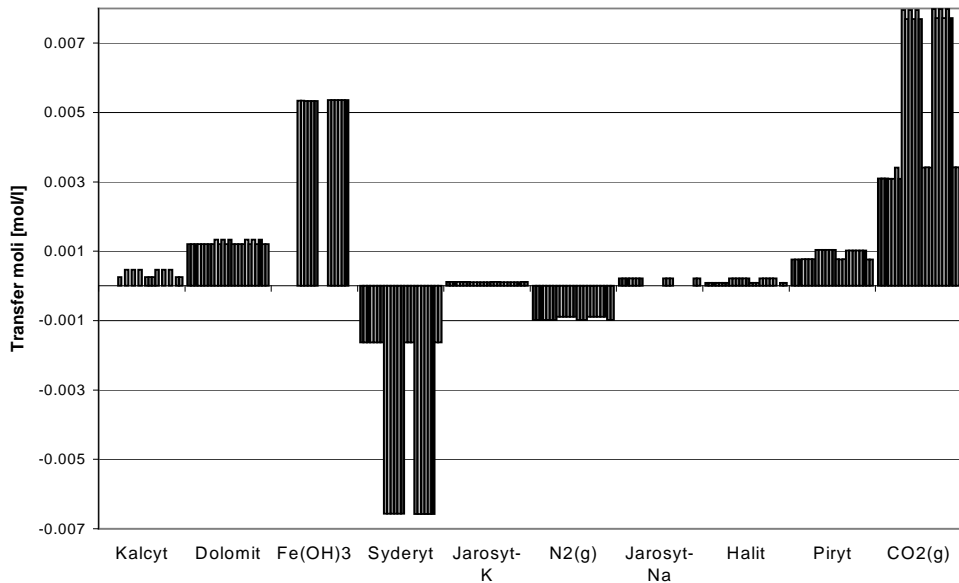


Rysunek 5. Diagram Eh-pH dla azotu
Figure. 5. Diagram Eh-pH for nitrogen

Z klasycznego diagramu Eh-pH (rys. 5) wykonanego dla azotu wynika, że jego stabilną formą pozostaje azot cząsteczkowy, co potwierdza możliwość występowania reakcji denitryfikacji.

W wyniku wykonanego modelowania odwrotnego pomiędzy studnią PPUH Dolomit i studnią S-3 uzyskano kilkanaście modeli, które potwierdzają procesy wskazane przez diagramy stabilności (pe-pH), a także trendy zmian stężeń wybranych składników

Rezultat modelowania odwrotnego w postaci transferu moli dla faz mineralnych i gazowych przedstawiono na rysunku 6.



Rysunek 6. Rezultat modelowania odwrotnego pomiędzy studniami PPUH Dolomit i S-3
Figure 6. Phreeqc inverse modelling results between intakes PPUH Dolomit and S-3

Modele odwrotne różnią się dość znacznie pod względem ilości wytrącanego syderytu. Trzykrotnie większe wartości transferu dla tej fazy występują gdy zwiększa się ilość rozpuszczonego $\text{CO}_2(\text{g})$ i $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Żelazo z niestabilnego wodorotlenku (rys. 4) wraz z jonami wodorowęglanowymi pochodzącymi z rozpuszczonego dwutlenku węgla łącząc się powodują wytrącanie stabilnej fazy – syderytu według reakcji (5).



Pozostałe modele wskazują na rozpuszczanie pirytu i jednoczesne wydzielanie się azotu, co może potwierdzać hipotezę o denitryfikacji. Rozpuszczaniu ulegają węglany: kalcyt i dolomit oraz minerały z grupy jarosytu, a brak ich stabilności potwierdziły diagramy pe-pH.

Literatura

- Appelo C.A.J., Postma D., 1993: *Geochemistry, groundwater and pollution*. Rotterdam: A.A.Balkema: 536 p. ISBN: 90-5410-105-9
- Brookins D.G., 1988: *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*: Springer-Verlag: Berlin: 176 p. ISBN: 0-387-18485-6
- Macioszczyk A., Dobrzyński D., 2002: *Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN: 448 p. ISBN: 83-01-13879-3

- 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*. Water-Resources Investigations Report 99-4259. U.S. Geological Survey: 312 p.
- Postma, D., Boesen, C., Kristansen, H. and Larsen, F., 1991: *Nitrate reduction in an unconfined sandy aquifer: water chemistry, reduction processes and geochemical modeling*. *Water Resour. Res.* 27, pp. 2027-2045.
- Ratajczak T., Witczak S., 1983: *Mineralogia i hydrogeochemia żelaza w kolmatacji filtrów studziennych ujmujących wody czwartorzędowe*. Zesz. Naukowe AGH, nr 880, Geologia, Z. 29
- Schüring J., Schulz H.D., Fischer W.R., Böttcher J., Duijnisveld W.H.M., (Eds.), 2000: *Redox-Fundamentals, Processes and Applications*. Springer Verlag. Berlin, 251 p. ISBN: 978-3-540-66528-1
- Stumm W., Morgan J.J., 1996: *Aquatic chemistry (3rd edn)*. Wiley Interscience. New York: 1022 p. ISBN: 0-471-51184-6.
- Witkowski A., Kowalczyk A., 2000: *Changes of quantity and quality of groundwater in the Triassic carbonate formation in Upper Silesia, Poland*. In: *Groundwater – Past Achievements and Future Challenges*, Sililo O. (Eds.), A. A. Balkema, Rotterdam Brookfield, 847-852.