

CHEMIZM WÓD PODZIEMNYCH W DOLNOPERMSKICH SKAŁACH WULKANICZNYCH MASYWU DZIKOWCA I LESISTEJ WIELKIEJ (GÓRY KAMIENNE, SUDETY) W ŚWIETLE WYNIKÓW MODELOWANIA GEOCHEMICZNEGO

GROUNDWATER CHEMISTRY OF LOWER PERMIAN VOLCANIC ROCKS IN THE REGION OF DZIKOWIEC AND LESISTA WIELKA MASSIF (THE KAMIENNE MTS., SUDETES) DERIVED FROM GEOCHEMICAL MODELLING

ANNA KOSTKA¹

Abstrakt. Celem pracy było dokonanie ilościowej oceny procesów kształtujących skład chemiczny wód podziemnych, drenujących dolnopermjskie skały wulkaniczne depresji śródsudeckiej, na podstawie wyników modelowania geochemicznego. Do oceny trwałości składników ośrodka skalnego wykorzystano modelowanie specjacyjne. Wykorzystując modelowanie odwrotne bilansu masy podjęto próbę określenia procesów hydrogeochemicznych odpowiedzialnych za kształtowanie składu wód, wykonując modele pomiędzy opadem atmosferycznym a wodami źródeł drenującymi trachyandezyty i tufy ryolitowe. Rozwiązania uzyskane w modelu pomiędzy opadem atmosferycznym a wodami drenującymi tufy ryolitowe porównano z innym modelem, wykonanym dla wód drenujących te same skały.

Słowa kluczowe: skład chemiczny wód podziemnych, skały wulkaniczne, modelowanie geochemiczne, depresja śródsudecka.

Abstract. The groundwater draining the Lower Permian volcanic rocks in the region of Dzikowiec and Lesista Wielka massif, was the subject of hydrochemical research. The aim of this study was quantitative assessment of processes controlling the chemical composition of groundwater, based on the results of geochemical modelling. Speciation modelling was used to assess stability of mineral phases. Modelling between precipitation and groundwater from springs was performed to define the processes responsible for groundwater chemistry in the weathered zone in trachyandesites and rhyolitic tuffs. Geochemical models found between precipitation and groundwater from rhyolitic tuffs were compared with another model for the same rocks.

Key words: groundwater chemistry, volcanic rocks, geochemical modelling, Intra-Sudetic Basin.

CHARAKTERYSTYKA TERENU BADAŃ

Teren badań jest zlokalizowany w południowo-zachodniej Polsce, w Sudetach Środkowych, na południowy zachód od Wałbrzycha (fig. 1). Badaniami objęto obszar około 18 km² w obrębie Masywu Dzikowca i Lesistej Wielkiej, położony na wysokości od 510 do 855 m n.p.m., charakteryzujący się stromymi zboczami i głęboko wciętymi dolinami. Pod względem geologicznym teren badań jest zlokalizowany w północnej

części depresji śródsudeckiej. Na omawianym obszarze dominują dwa typy skał – trachyandezyty Stożka Wielkiego oraz tufy ryolitowe Gór Suchych (fig. 1, tab. 1; Awdankiewicz, 1999b). Lokalnie występują mułowce i ilowce częściowo tufo-geniczne, z wkładkami węglanowymi (Grocholski, 1973a, b). Masyw Dzikowca i Lesistej Wielkiej stanowi strukturę elewacyjną, będącą obszarem zasilania (Kowalski, 1992).

¹ Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; e-mail: anna.kostka@pgi.gov.pl

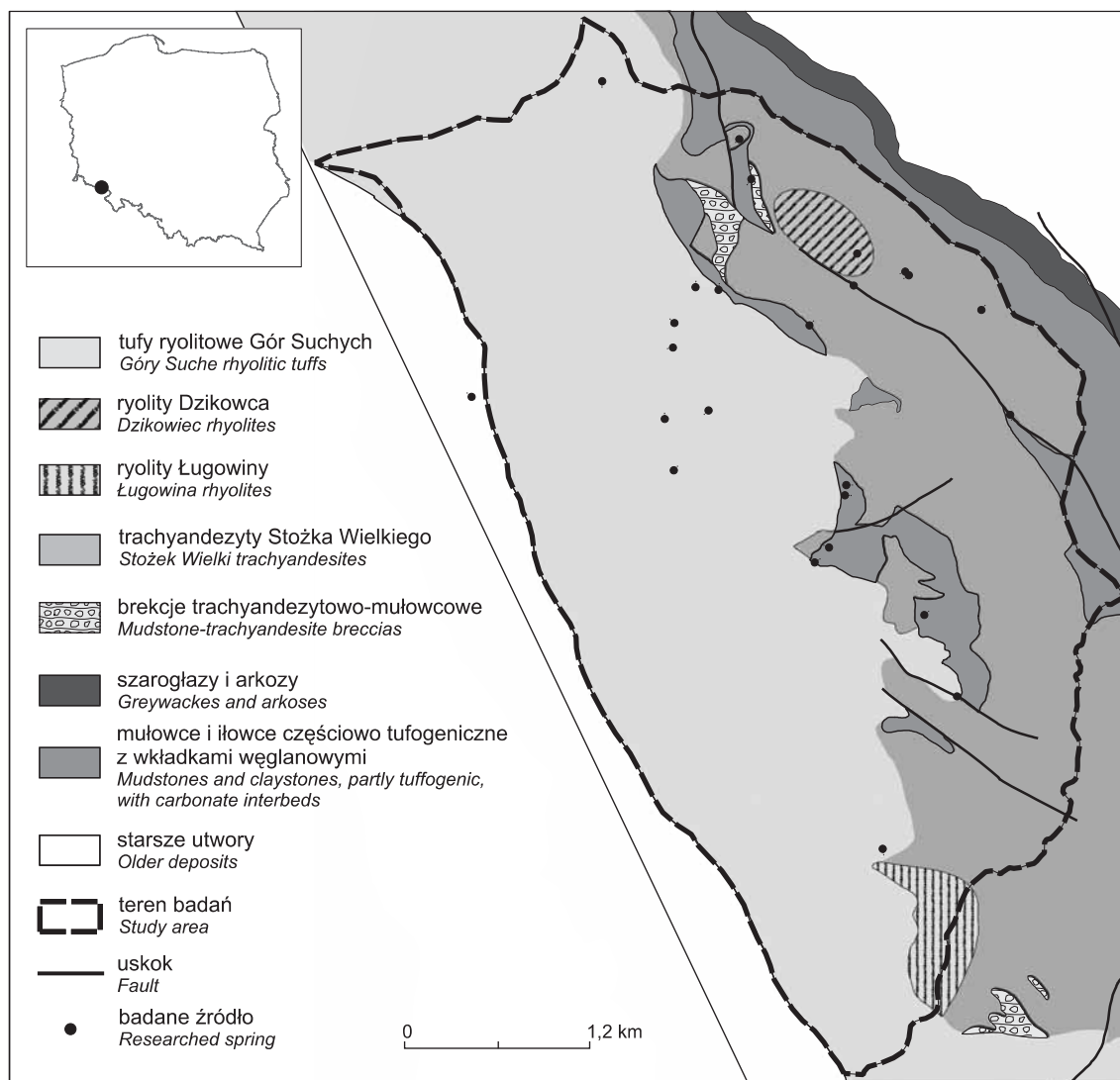


Fig. 1. Mapa geologiczna terenu badań (na podstawie Grocholski 1973a, b – uogólniona; Awdankiewicz, 1997; Awdankiewicz, 1999a)

Geological map of study area (based on Grocholski 1973a, b – generalized; Awdankiewicz, 1997; Awdankiewicz, 1999a)

Znaczna część infiltrujących wód osiąga bazę drenażu w obrębie wcięć erozyjnych, co uwidacznia się występowaniem licznych źródeł, wysięków, wycieków i młak. Punkty poboru próbek są związane z pierwszą strefą głębokościową, gdzie środowiskiem krążenia wód jest zwietrzelina skały li-tej. Dominują źródła stałe, stokowe, o skupionym wypływie. Pod względem warunków geologicznych dominują źródła szczelinowe i szczelinowo-kontaktowe, występują również źródła warstwowo-kontaktowe. Pod względem charakteru

litologicznego utworów większość źródeł można określić jako rumoszowe, zwietrzelinowe i zwietrzelinowo-rumoszowe. Wydajności źródeł są niewielkie, zwykle nie przekraczają 1 l/s. W świetle wymogów instrukcji Mapy hydrogeologicznej Polski (Instrukcja..., 1999) teren badań jest pozbawiony użytkowych pięter wodonośnych (Wojtkowiak, 2002). Mimo to lokalnie wody są ujmowane i wykorzystywane do spożycia przez ludzi.

METODY BADAŃ

W pracy wykorzystano wyniki analiz chemicznych 68 próbek wód podziemnych pobranych z 25 źródeł oraz ze sztolni, w trakcie czterech sesji pomiarowych, w latach 2009–2010

(sierpień, grudzień, marzec, lipiec/sierpień). Wody z 6 punktów badawczych (5 źródeł oraz sztolni) drenują trachyandezyty. W 11 punktach wypływy wód podziemnych są związane z tu-

Tabela 1

Charakterystyka skał wulkanicznych na terenie badań (na podstawie Awdankiewicz, 1997, 1999a, b)

Characteristics of the volcanic rocks in the study area (after Awdankiewicz, 1997, 1999a, b)

Trachyandezyty Stożka Wielkiego	Tufy ryolitowe Gór Suchych
<ul style="list-style-type: none"> – fenokryształy – ok. 2% objętości; skalenie o składzie od andezynu do kwaśnego labradoru (37–54% An, <5% Or) – masa skalna – dominują skalenie alkaliczne (od 45 do 68% Or) – pojedyncze ziarna lub zespoły ziaren kwarcu – nie stwierdzono hornblendy i biotyty – pirokseny i oliwiny prawie całkowicie zastąpione przez minerały wtórne (chloryty, węglany, tlenki żelaza i podrzędnie minerały opacytowe) – węglany: kalcyt i dolomit z domieszkami innych pierwiastków (głównie Fe i Mn) – minerały akcesoryczne: apatyty i minerały opacytowe – minerały ilaste – produkt zastępowania szkliwa wulkanicznego 	<ul style="list-style-type: none"> – znaczne zróżnicowanie w składzie mineralnym oraz sposobie wykształcenia – wyróżnia się: tufy warstwowane, tufy masywne niespieczone oraz tufy masywne spieczone – główny składnik – zdewitryfikowane, zrekrytalizowane szkliwo wulkaniczne, zastąpione głównie przez kwarc lub chalcedon, minerały ilaste, skalenie alkaliczne, węglany i hematyt oraz zróżnicowaną ilość krystalo- i litoklastów – krystaloklasty: kwarc, rzadziej skalenie potasowe i plagioklasy oraz akcesorycznie biotyt i minerały opacytowe – litoklasty: fragmenty ryolitów, trachyandezytów, mułowców, drobnziarnistych piaskowców i kwarcytów – minerały akcesoryczne: muskowit i cyrkon

fami ryolitowymi. 9 źródeł jest położonych w strefie kontaktu skał wulkanicznych ze skałami osadowymi. Bezpośrednio w terenie wykonano pomiary temperatury, odczynu pH, przewodności elektrolitycznej właściwej, potencjału redoks oraz zawartości tlenu rozpuszczonego w wodach podziemnych. Próbkę wód filtrowano przez filtry membranowe o średnicy porów 0,45 μm . Badania składu chemicznego wód podziemnych wykonano w trzech laboratoriach: Acme Analytical Laboratories (Vancouver, Kanada), w Laboratorium Chemii Wód, Gleb i Skał Wydziału Geologii Uniwersytetu Warszawskiego oraz w Pracowni laboratoryjnej Instytutu Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej Wydziału Geologii Uniwersytetu Warszawskiego. Oznaczenia stężeń chlorków i wodorowęglanów wykonano metodą wolumetryczną. Stężenia jonów: SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} i F^- oznaczono metodą spektrofotometryczną. Pozostałe składniki oznaczono metodami spektrometrycznymi ICP-OES

i ICP-MS. Przy użyciu programu PHREEQC for Windows (wersja 2.17.01; Parkhurst, Appelo, 1999) przeprowadzono modelowanie hydrogeochemiczne. W celu obliczenia wskaźników nasycenia SI (saturation index) względem wybranych faz mineralnych, przeprowadzono modelowanie specjacyjno-rozpuszczalnościowe. Za stan równowagi przyjęto wartości wskaźników nasycenia SI mieszczące się w granicach $\pm 5\%$ $\log K_{6,5}$ (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002). W celu określenia transferu masy reakcji, jakie mogły doprowadzić do ukształtowania obserwowanego składu chemicznego wód, przeprowadzono modelowanie odwrotne bilansu masy. Jakość otrzymanych rozwiązań modelowych oceniono na podstawie zakresu uwzględnionych faz, ilości materii nieuwzględnionej w bilansie masy, oraz błędu obliczonego metodą zaproponowaną przez Stepienia (2004).

SKŁAD CHEMICZNY WÓD PODZIEMNYCH

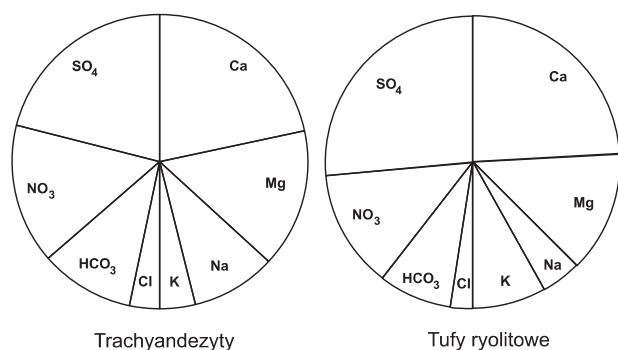


Fig. 2. Udział głównych jonów w składzie wód podziemnych trachyandezytów i tufów ryolitowych

Contribution of major ions in chemical composition of groundwaters in trachyandesites and rhyolitic tuffs

Wody podziemne terenu badań należą do wód słodkich i ultrasłodkich o mineralizacji od 57 do 131 mg/dm^3 . Wody te charakteryzują się temperaturą od 3,4 do 9,2°C i odczynem pH między 4,9 a 7,6. Zdecydowaną większość stanowią wody o odczynie słabo kwaśnym (pH 5–7). Średnia mineralizacja wód drenujących tufy ryolitowe wynosi 97,5 mg/dm^3 , a średnia wartość pH 5,9 (tab. 2). Najczęściej występują wody o typie hydrochemicznym $\text{SO}_4\text{--NO}_3\text{--(HCO}_3\text{)--Ca--Mg--(K)}$. Wody drenujące trachyandezyty charakteryzują się niższym pH i niższą mineralizacją (średnio 73 mg/dm^3). Dominują wody o typie hydrochemicznym $\text{SO}_4\text{--NO}_3\text{--HCO}_3\text{--Ca--Mg}$. Wody podziemne drenujące poszczególne typy skał różnią się głównie pod względem stężeń krzemionki (tab. 2) oraz procentowego udziału jonów sodu i potasu (fig. 2). Wśród źródeł drenujących trachyandezyty obserwuje się większy udział sodu – od 16 do 21% mval/dm^3 , zaś w obrębie źródeł drenujących tufy ryolitowe w większych ilościach występuje potas – do 20,6% mval/dm^3 .

Tabela 2

Charakterystyka fizyczno-chemiczna wód podziemnych terenu badań
 Physico-chemical characteristics of groundwater in trachyandesites and rhyolitic tuffs of the study area

		PEW	pH	Temp.	Minerali- zacja	SiO ₂	Ca	Mg	Na	K	HCO ₃	SO ₄	Cl	NO ₃	PO ₄	F
		μs/cm	–	°C	mg/dm ³											
Trachyandezyty	śr.	98,0	5,4	7,6	73,0	16,4	6,7	2,9	3,4	2,4	11,6	18,3	2,1	1,07	0,16	0,15
	zakres	84,2–109,9	4,9–6,4	4,4–10,1	57,1–84,6	13,0–19,5	4,8–8,3	1,9–4,7	2,4–4,3	1,2–3,1	5,7–17,1	12,0–22,0	0,9–3,2	12,9–22,6	0,04–0,34	0,07–0,22
Tuf ryolitowe	śr.	136,6	5,9	6,4	97,5	11,6	10,4	3,5	2,2	6,9	12,6	33,1	2,2	20,7	0,05	0,11
	zakres	110,0–166,4	5,2–6,9	5,2–7,9	77,6–112,6	9,3–13,5	7,6–12,5	2,6–4,5	1,5–3,2	3,9–9,4	7,9–23,8	21,0–46,0	1,0–4,1	17,3–25,3	0,02–0,09	0,02–0,22

OCENA STANU RÓWNOWAGI WÓD PODZIEMNYCH WZGLĘDEM WYBRANYCH FAZ MINERALNYCH

Do oceny stanu równowagi wód podziemnych względem faz mineralnych wykorzystano interpretację wskaźników nasylenia (SI – saturation index). Uśrednione wartości SI dla źródeł związanych z trachyandezytami i tufami ryolitowymi przedstawia figura 3. Na podstawie obliczonych wskaźników nasylenia można zaobserwować niedosycenie wód względem większości pierwotnych minerałów krzemianowych. W przypadku skalenia największe niedosycenie obserwuje się względem anortytu (plagioklazu wapniowego), nieco mniejsze względem albitu (plagioklazu sodowego) i najmniejsze względem skalenia potasowego (w pojedynczych źródłach wody są w stanie równowagi względem tego minerału). Wody są niedosyczone również w stosunku do minerałów akcesorycznych – fluoroapatytu i hydroksyapatytu, a także minerałów węglanowych – kalcytu, dolomitu i syderytu. Wartości wskaźników nasylenia wód względem krzemianów warstwowych są róż-

nicowane. Obserwuje się silne niedosycenie wód względem chlorytu i flogopitu, i nieco mniejsze niedosycenie wobec talku i annitu. Wody podziemne są przesycone w stosunku do muskowitu. Ze względu na warunki termodynamiczne, minerał ten nie będzie się wytrącał, a uzyskana wartość wskaźnika nasylenia wskazuje jedynie, że muskowit nie będzie ulegał rozpuszczaniu. Nasylenie wód względem różnych form SiO₂ i Al(OH)₃ wynika z różnic rozpuszczalności. Wody są przesycone względem faz o najmniejszej rozpuszczalności (kwarc, gibbsyt) i niedosyczone względem faz o większej rozpuszczalności (form amorficznych). Badane wody znajdują się w stanie równowagi z wybranymi minerałami ilastymi, m.in. beidellitem, illitem i montmorillonitem. Obserwuje się przesylenie wód w stosunku do kaolinitu, imogolitu i allofanów, co wskazuje na możliwość tworzenia się tych minerałów w badanym środowisku.

WYNIKI MODELOWANIA ODWROTNEGO BILANSU MASY

W celu rozpoznania procesów kształtujących skład chemiczny wód podziemnych, przeprowadzono modelowanie odwrotne bilansu masy. Ze względu na płytki system krążenia i zasilanie wód podziemnych przez wody infiltracyjne, wykonano dwa modele pomiędzy opadem atmosferycznym a średnim składem wód podziemnych, drenujących trachyandezyty i tufy ryolitowe. Opad atmosferyczny zrównoważono względem atmosferycznego dwutlenku węgla, a następnie części-

wo odparowano, zgodnie z informacjami o wielkości ewapotranspiracji na terenie badań (wg Kowalskiego, 1992). W modelach wykorzystano informacje o rzeczywistym składzie mineralnym i chemicznym ośrodka skalnego, przedstawione w opracowaniach Awdankiewicza (1997, 1999b). W przypadku braku informacji o składzie chemicznym poszczególnych minerałów, wprowadzono fazy mineralne z bazy danych *wateq4f*. Na etapie tworzenia modelu koncepcyjnego przyjęto

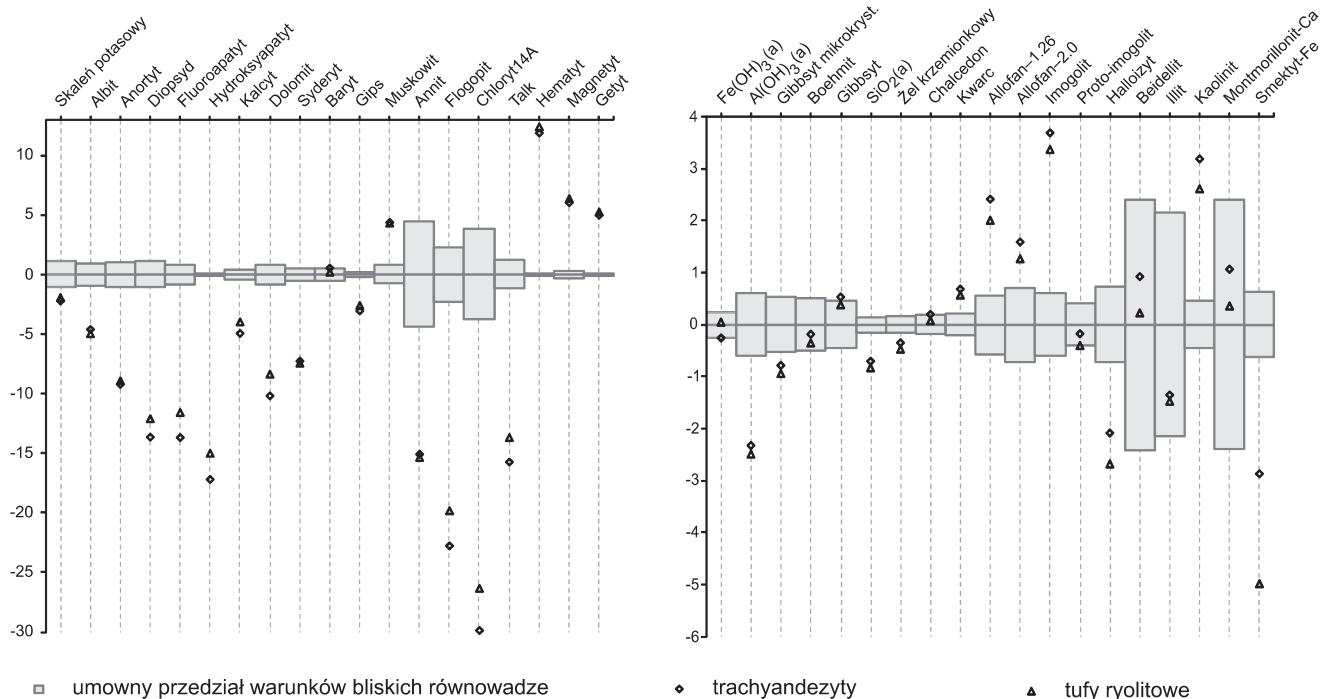


Fig. 3. Średnie wartości wskaźników nasycenia SI wód podziemnych drenujących trachyandezyty i tufy ryolitowe względem wybranych faz mineralnych

Arithmetic mean saturation indices (SI) of groundwater in trachyandesites and rhyolitic tuffs with respect to selected mineral phases

pewne założenia i uproszczenia. Uwzględniono m.in. rozpuszczanie gazów: tlenu, azotu oraz dwutlenku węgla. Biorąc pod uwagę przesączanie wód opadowych przez warstwę glebową, wprowadzono możliwość rozkładu materii organicznej o uproszczonym składzie CH_2O . W celu zrównoważenia ilości chlorków i siarczanów pochodzenia atmosferycznego wprowadzono hipotetyczne fazy w postaci halitu i dwutlenku siarki. Ze względu na brak możliwości uwzględnienia w programie pochłaniania przez rośliny jonu H_2PO_4^- (główna forma, w której fosfor jest pobierany przez rośliny; Żebrowska, Ciereszko, 2007), wprowadzono teoretyczne założenie możliwości „wytrącania się” fosforu.

I. MODEL BILANSU MASY POMIĘDZY OPADEM ATMOSFERYCZNYM A WODAMI ŹRÓDEŁ DRENUJĄCYMI TRACHYANDEZYTAMI

W wyniku modelowania odwrotnego pomiędzy opadem atmosferycznym a wodami źródeł drenującymi trachyandezyty uzyskano 6 prawdopodobnych rozwiązań (tab. 3), zbliżonych do siebie pod względem uwzględnionych faz i wielkości transferu masy – od $6,22 \cdot 10^{-4}$ do $6,43 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³. Za najlepsze uznano rozwiązania modelowe nr I i IV, ze względu na najmniejszą ilość materii nie uwzględnionej w bilansie masy oraz zakres uwzględnionych faz. Model I zakłada rozpuszczanie dwutlenku węgla, zaś model IV – rozkład materii organicznej. W rzeczywistości, oba te procesy zachodzą równocześnie. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że dostarczanie krzemu i glinu do wód podziem-

nych zachodzi w wyniku rozpuszczania skalenia i chlorytu. Jednocześnie w procesie tym wody zostają wzbogacone w: metale alkaliczne, wapń, magnez, żelazo, bar i stront. W wyniku rozpuszczania węglanów są dostarczane wapń, magnez, żelazo oraz w niewielkich ilościach bar i stront. Fazy, które ulegają wytrąceniu to kaolinit i getyt, natomiast fosfor pobierany jest przez rośliny.

II. MODEL BILANSU MASY POMIĘDZY OPADEM ATMOSFERYCZNYM A WODAMI ŹRÓDEŁ DRENUJĄCYMI TUFY RYOLITOWE

W wyniku modelowania odwrotnego pomiędzy opadem atmosferycznym a wodami źródeł drenującymi tufy ryolitowe uzyskano kilkanaście rozwiązań. Po usunięciu rozwiązań charakteryzujących się zbyt dużymi transferami masy, za prawdopodobne uznano 12 modeli, zbliżonych do siebie pod względem wielkości transferu masy (od $6,77 \cdot 10^{-4}$ do $1,62 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³) i uwzględnionych faz mineralnych. W tabeli 4 przedstawiono 6 rozwiązań, charakteryzujących się najmniejszymi błędami i najmniejszą ilością nieuwzględnionej materii. Skład chemiczny wód podziemnych drenujących tufy ryolitowe jest kształtowany przez procesy, będące wypadkową uzyskanych modeli. Głównymi fazami dostarczającymi krzem i glin do wód podziemnych są skalenie, talk-chloryt oraz wodrotlenek glinu i częściowo chalcedon. Fazami pochłaniającymi wymienione pierwiastki są kaolinit i illit. Przy rozpuszczaniu faz źródłowych wody są również wzbogacane w: potas, sód, magnez, wapń i żelazo. Wapń dodatkowo jest dostarczany w

Tabela 3

Modele odwrotne bilansu masy między opadem atmosferycznym a wodami źródeł drenującymi trachyandezyty

Inverse mass balance models from precipitation to groundwater in trachyandesites

Faza	Wzór chemiczny	Numer rozwiązania					
		I	II	III	IV	V	VI
Skaleń alkaliczny	$\text{Na}_{0,532}\text{K}_{0,285}\text{Ca}_{0,1787}\text{Mg}_{0,001}\text{Sr}_{0,0008}\text{Ba}_{0,0025}\text{Al}_{1,183}\text{Si}_{2,817}\text{O}_8$	1,36E-04					
Kaolinit	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	-1,16E-04					
Chloryt	$\text{Mg}_{2,2}\text{Fe}_{2,7}\text{Ca}_{0,1}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	3,78E-05	3,77E-05	$3,78\text{E}-05$	3,78E-05	$3,78\text{E}-05$	3,77E-05
Kalcyt	$\text{Ca}_{0,8}\text{Fe}_{0,15}\text{Mg}_{0,05}\text{CO}_3$	1,03E-04	1,09E-04	$1,03\text{E}-04$	1,03E-04	$1,03\text{E}-04$	1,09E-04
CO ₂ (g)	CO ₂	0			7,39E-06		0
Materia org.	CH ₂ O	7,39E-06	0	$7,39\text{E}-06$	0		
N ₂ (g)	N ₂	2,25E-05	2,70E-05	2,25E-05			2,70E-05
O ₂ (g)	O ₂	4,43E-04	4,47E-04	$4,43\text{E}-04$	4,35E-04	4,47E-04	
SO ₂	SO ₂	1,29E-04					
Getyt	FeOOH	-1,17E-04	$-1,18\text{E}-04$	-1,17E-04			$-1,18\text{E}-04$
Halit	NaCl	-7,63E-06	0		$-7,63\text{E}-06$	0	$-7,63\text{E}-06$
Fluoroapatyt	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	3,31E-06					
Fosfor	P	-1,48E-05					
Witeryt	BaCO ₃	9,99E-07					
Stroncjanit	SrCO ₃	7,81E-07					
Ilość materii nieuwzględnionej w bilansie [mol]		5,37	7,55	7,21	5,37	7,21	5,71
Błąd [%]		-16,2	-15,3	-15,7	-16,7	-16,2	-15,8

zaciemnione pola – fazy, które ulegają wytrąceniu

wyniku rozpuszczania kalcytu i fluoroapatytu. W wyniku rozpuszczania minerałów węglanowych i skaleni do wód podziemnych przechodzą bar i stront, występujące w formie podstawień w wymienionych minerałach.

Wyniki modelowania procesów kształtujących skład chemiczny wód podziemnych w obrębie tufów ryolitowych porównano z modelem Przychodzkiej i Śpiewaka (2005). Ze względu na odmienne założenia na etapie koncepcyjnym, dla wód drenujących te same skały, uzyskano inne wyniki. W cytowanym modelu założono, że jedynymi fazami odpowiedzialnymi za dostarczanie krzemu i glinu do wód jest muskowit i talk-chloryt. W literaturze dotyczącej składu mineralnego tufów ryolitowych muskowit jest opisywany jako minerał akcesoryczny tufów warstwowych (występujących lokalnie

i stanowiących niewielki fragment tufów ryolitowych Gór Suchych; Awdankiewicz, 1997). Ponadto, wskaźniki nasycenia wskazują na przesylenie wód podziemnych względem wymienionej fazy (fig. 3), a więc nie będzie ona ulegała rozpuszczaniu. W modelu prezentowanym w niniejszej pracy (tab. 4) rolę faz, dostarczających krzem i glin do wód podziemnych, obok talk-chlorytu, spełnia skaleń (nie uwzględniony w modelu archiwalnym). Minerale ten jest powszechnym składnikiem tufów ryolitowych (Awdankiewicz, 1997). Ze względu na uwzględniony w prezentowanym modelu rzeczywisty skład mineralny i chemiczny ośrodka skalnego, otrzymane rozwiązania lepiej odzwierciedlają główne procesy odpowiedzialne za kształtowanie składu chemicznego wód podziemnych niż model archiwalny.

Tabela 4

Modele odwrotne bilansu masy między opadem atmosferycznym a wodami źródeł drenującymi tufy ryolitowe
Inverse mass balance models from precipitation to groundwater in rhyolitic tuffs

Faza	Wzór chemiczny	Numer rozwiązania					
		III	IV	V	VI	IX	XII
		transfer moli					
Skaleń potasowy	$\text{Na}_{0,06583}\text{K}_{0,934}\text{Ba}_{0,00013}\text{Sr}_{0,00004}\text{Al}_{1,00017}\text{Si}_{2,99983}\text{O}_8$	4,97E-04		5,21E-04		3,85E-04	3,84E-04
Talk-chloryt	$\text{Mg}_{1,52}\text{Fe}_{0,14}\text{Ca}_{0,18}\text{Al}_3\text{Si}_{3,83}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	1,69E-04		1,75E-04		1,43E-04	
Kaolinit	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{3,8}\text{F}_{0,2}$	-9,03E-05		-8,93E-05		-2,04E-04	
Illit	$\text{K}_{0,6}\text{Mg}_{0,25}\text{Al}_{2,3}\text{Si}_{3,5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-5,04E-04		-5,41E-04		-3,14E-04	-3,13E-04
Chalcedon	SiO_2	0		3,51E-05		0	
Wodorotlenek glinu(a)	$\text{Al}(\text{OH})_3$	3,35E-04		3,78E-04		3,17E-04	3,16E-04
Kalcyt	CaCO_3	1,09E-04				0	
Materia organiczna	CH_2O	0				1,09E-04	0
CO_2 (g)	CO_2	0				1,09E-04	
N_2 (g)	N_2	4,08E-05				4,93E-05	
O_2 (g)	O_2	4,72E-04		4,73E-04		5,16E-04	4,07E-04
Getyt	FeOOH	-2,32E-05		-2,40E-05		-1,95E-05	
Fluoroapatyt	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	1,87E-05		1,85E-05		4,15E-05	
SO_2	SO_2	2,75E-04					
Halit	NaCl	-8,57E-07	0	-8,57E-07	0		
Fosfor	P	-6,18E-05		-6,12E-05		-1,30E-04	
Witeryt	BaCO_3	4,09E-07		4,06E-07		4,23E-07	
Stroncjanit	SrCO_3	1,06E-06				1,07E-06	
Ilość materii nieuwzględnionej w bilansie [mol]		5,82	6,03	5,61	5,84	8,05	8,14
Błąd [%]		-0,02	0,03	3,85	3,90	-3,78	-9,66

zaciemnione pola – fazy, które ulegają wytrąceniu

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Na podstawie wyników modelowania odwrotnego można stwierdzić, że skład chemiczny wód podziemnych terenu badań w głównej mierze jest kształtowany przez rozpad hydrolytyczny minerałów krzemianowych. Procesowi temu towarzyszy usuwanie poszczególnych składników wskutek wynoszenia materii przez wody oraz wytrącania wtórnych faz mineralnych i sorpcji. Skład chemiczny wód podziemnych jest więc wypadkową tych dwóch grup procesów – dostarczania i usuwania składników. Krótki czas kontaktu wód z ośrodkiem skalnym oraz niska reaktywność faz mineralnych powoduje, że system jest daleki od osiągnięcia stanu równowagi. Tymczasowo może dochodzić do osiągnięcia stanu częściowej równowagi względem niektórych faz mineralnych (przeważnie wtórnych minerałów ilastych). Głównymi fazami dostarczającymi składniki do wód podziemnych są skalenie, co jest związane z faktem,

że występują one w znacznych ilościach w ośrodku skalnym. Dużej ilości pierwiastków mogą również dostarczać chloryty, biotyty i minerały węglanowe, występujące w mniejszych ilościach, ale podlegające szybszemu rozpuszczaniu. Fazami pochłaniającymi są wtórne minerały ilaste oraz tlenki i wodorotlenki glinu i żelaza. W badanym środowisku mogą się tworzyć również allofany, imogolity lub związki koloidalne regulujące stężenia krzemu i glinu w wodach podziemnych (Dobrzyński, 2007). Różnice w składzie mineralnym ośrodka skalnego (tufów ryolitycznych i trachyandezytów) odzwierciedlają się w składzie chemicznym wód podziemnych drenujących poszczególne typy skał. W wodach drenujących tufy ryolityczne, gdzie głównym składnikiem jest zrekrytalizowane szkliwo wulkaniczne, obserwuje się większy udział jonów potasu w składzie chemicznym wody. Natomiast w wyniku wie-

trzenia trachyandezytów, ze względu na skład mineralny i chemiczny oraz mniejszą reaktywność skał, jest uwalnianych mniej metali alkalicznych i krzemionki.

Artykuł powstał na podstawie pracy magisterskiej (Kostka, 2011), wykonanej pod kierunkiem dr. hab. inż. Dariusza

Dobrzyńskiego i dr. Marcina Stępnia, w Zakładzie Hydrogeochemii Uniwersytetu Warszawskiego. Autorka dziękuje opiekunom za możliwość wykonania tak licznych badań, wsparcie merytoryczne i cenne uwagi na etapie przygotowywania pracy.

LITERATURA

- AWDANKIEWICZ M., 1997 — Petrology and geochemistry of the Carboniferous and Permian volcanic rocks of northern part of Intra-Sudetic Basin, SW Poland [pr. doktor.]. Biblioteka Inst. Nauk. Geol. UW.
- AWDANKIEWICZ M., 1999a — Volcanism in a late Variscan intramontane trough: Carboniferous and Permian volcanic centres of the Intra-Sudetic Basin, SW Poland. *Geol. Sudet.*, **32**, 1: 13–47.
- AWDANKIEWICZ M., 1999b — Volcanism in a late Variscan intramontane trough: the petrology and geochemistry of the Carboniferous and Permian volcanic rocks of the Intra-Sudetic Basin, SW Poland. *Geol. Sudet.*, **32**, 2: 83–111.
- DOBRYŃSKI D., 2007 — Chemistry of neutral and alkaline waters with low Al^{3+} activity against hydroxyaluminosilicate HAS_B solubility. The evidence from ground and surface waters of the Sudetes Mts. (SW Poland). *Aquatic Geochem.*, **13**, 3: 197–210.
- GROCHOLSKI A., 1973a — Objaśnienia do Szczegółowej Mapy Geologicznej Sudetów, 1:25 000, ark. Mioszów. Wyd. Geol., Warszawa.
- GROCHOLSKI A., 1973b — Szczegółowa Mapa Geologiczna Sudetów, 1:25 000, ark. Mioszów. Wyd. Geol., Warszawa.
- INSTRUKCJA opracowania i komputerowej edycji Mapy hydrogeologicznej Polski, 1:50 000, 1999 — Praca zbiorowa. Cz. I. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- KOSTKA A., 2011 — Warunki hydrogeochemiczne w strefie wietrzenia trachyandezytów i tufów ryolitowych Masywu Dzikowca i Lesistej Wielkiej (Góry Kamienne, Sudety) [praca magisterska]. Arch. Inst. Hydrogeol. i Geol. Inż. UW.
- KOWALSKI S., 1992 — Czynniki naturalne warunkujące występowanie wód podziemnych w regionie sudeckim. *Acta Univ. Wratisl.*, **1324**, Pr. Geol.-Miner., **25**.
- MACIOSZCZYK A., DOBRYŃSKI D., 2002 — Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa.
- PARKHURST D.L., APPELO C.A.J., 1999 — User's guide to PHREEQC (version 2) – a computer model for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geol. Surv., WRI Report, 99–4259.
- PRZYCHODZKA M., ŚPIEWAK A., 2005 — Effects of volcanic rocks composition on groundwater chemistry. Results of geochemical modeling. Zbornik z międzynarodowej vedeckiej konferencji Hydrogeochemia '05, IX ročník, Bratysława.
- STĘPIEŃ M., 2004 — Procesy i warunki hydrogeochemiczne na terenie niecki krzeszowskiej i jej obrzeżenia (Sudety Środkowe) [rozprawa doktorska]. Arch. Inst. Hydrogeol. i Geol. Inż. UW.
- WOJTKOWIAK A., 2002 — Objaśnienia do Mapy hydrogeologicznej Polski, 1:50 000, ark. Kamienna Góra. Państw. Inst. Geol. Oddz. Dolnośl., Wrocław.
- ŻEBROWSKA E., CIERESZKO I., 2007 — Pobieranie i transport fosforanów w komórkach roślin. *Post. Biol. Komórki*, **34**, 2: 283–298.

SUMMARY

The chemistry of groundwater in Lower Permian volcanic rocks, in the region of Dzikowiec and Lesista Wielka massif (the Kamienne Mts., Sudetes) has been investigated. The study area is composed of two main types of rocks: trachyandesites and rhyolitic tuffs. Groundwater was sampled in springs during different seasons. The PHREEQC for Windows code has been applied for the geochemical modelling of groundwater. Speciation and inverse mass balance modelling were performed. Groundwaters are undersaturated with respect to the main primary silicates and oversaturated or in equilibrium with some secondary phases. Modelling between

precipitation and groundwater from springs was performed to define the processes responsible for groundwater chemistry in the weathered zone in trachyandesites and rhyolitic tuffs. The groundwater chemistry is mainly determined by hydrolytic decay of prime silicates. The process is accompanied by removing given components by the outflow of matter as well as precipitation secondary minerals and sorption. The chemical composition of groundwaters constitutes the sum of the two processes – adding and removing of elements. Short time of contact with rocks and low reactivity of mineral phases renders the system far from stability.