

## STAN I KIERUNKI ROZWOJU HYDROGEOCHEMII\*

UKD 556.314:550.46.001

Badania dotyczące kształtowania się i przemian składu chemicznego oraz izotopowego wód podziemnych rozwijają się dynamicznie, zwłaszcza w ostatnim dziesięcioleciu. Przyczyniają się do tego praktyczne potrzeby związane z racjonalnym wykorzystaniem tych wód i ich zagrożeniem przez różne zanieczyszczenia. Ogromny rozwój technik analitycznych, a także modelowania matematycznego procesów geochemicznych zachodzących w obrębie hydrosfery podziemnej, stanowi z jednej strony bodziec do rozszerzania i pogłębiania badań, z drugiej zaś jest przez te badania stymulowany. Liczne czasopisma międzynarodowe, wśród których wymienić można „Applied Geochemistry”, „Chemical Geology”, „Water Resources Research”, „Journal of Hydrology”, „Geochimica et Cosmochimica Acta”, „Water Quality Bulletin”, „Economic Geology” i wiele innych poświęcają tej problematyce coraz więcej miejsca. Również odbywające się co trzy lata pod egidą Międzynarodowej Asocjacji Geochemii i Kosmochemii międzynarodowe sympozja „Water – Rock Interaction” przynoszą setki prac dotyczących szeroko pojętej hydrogeochemii.

Ta ogólnoswiatowa tendencja rozwojowa znajduje odbicie także w Polsce. Świadczy o tym rosnący udział problematyki hydrogeochemicznej w referatach przedstawionych na ogólnopolskich sympozjach „Aktualne problemy hydrogeologii” i na innych konferencjach naukowych. Tematyce tej poświęcono wiele miejsca w takich pracach monograficznych, jak: „Izotopy w geologii” A. Polańskiego (18) czy „Ochrona wód podziemnych” pod red. A. Kleczkowskiego (10). Charakterystyczny jest także jej rosnący udział w kolejnych wydaniach klasycznego podręcznika Z. Pazdry „Hydrogeologia ogólna”. Opracowany przez A. Macioszczykową podręcznik akademicki „Hydrogeochemia” (w druku) tendencję tę podkreśla i uwypukla. Dzieje się tak mimo ogromnych ograniczeń w możliwościach dostępu do nowoczesnej aparatury i naj-

nowszej zagranicznej literatury naukowej, z jakimi borykają się niemal wszystkie ośrodki badawcze.

Zgodnie z decyzją Komisji Hydrogeologicznej Komitetu Nauk Geologicznych PAN syntetyczne referaty dotyczące stanu i tendencji rozwojowych poszczególnych dziedzin hydrogeologii mają być referowane na jej posiedzeniach, a następnie publikowane. Zadanie przedstawienia takiego referatu w odniesieniu do hydrogeochemii, jakie przypadło niżej podpisanemu, okazało się niezmiernie trudne i niewątpliwie nie zostało wypełnione w sposób zadowalający zarówno autora, jak i czytelników. Referat spełni jednak swoje zadanie jeśli stanie się wstępem do dyskusji na temat przyszłości hydrogeochemii w Polsce na tle tendencji w nauce światowej. Takie jego ujęcie może częściowo usprawiedliwić brak proporcji w potraktowaniu poszczególnych zagadnień i całkowite pominięcie innych. Wynika to zarówno z osobistych zainteresowań autora, jak i ze wspomnianych już trudności dostępu do najnowszej literatury zagranicznej.

## OKREŚLENIE I ZAKRES HYDROGEOCHEMII

Termin „hydrogeochemia” pojawił się w literaturze naukowej po raz pierwszy w pracy poświęconej wodom mineralnym ZSRR (22). O jego powszechnym stosowaniu w powojennej literaturze rosyjskojęzycznej świadczą tytuły licznych artykułów, monografii i podręczników, począwszy od pracy A.N. Buniejewa (2). W literaturze anglo-amerykańskiej natomiast nie jest on spotykany. Twórcy nowoczesnej geochemii wód podziemnych opartej na termodynamice zjawisk zachodzących w roztworach wodnych oraz procesów wzajemnego oddziaływania tych roztworów ze skałami, niekiedy w ogóle unikają nazywania tej dziedziny nauki (9) lub też nazywają ją „geochemią wód podziemnych” czy „chemią wodną” (21). Podobne określenia spotykamy w nowszych podręcznikach (6, 14 i in.).

Zdaniem autora termin „hydrogeochemia” dobrze przystaje do treści dyscypliny będącej przedmiotem niniejszego artykułu. Zajmuje się ona całokształtem procesów,

\* Skróć referatu przedstawionego na posiedzeniu Komisji Hydrogeologicznej Komitetu Nauk Geologicznych PAN w dn. 1986.12.04.

w wyniku których ustala się i zmienia skład chemiczny i izotopowy wody podziemnej oraz stosunki izotopowe jej składników. Jest ona jednocześnie historią naturalną pierwiastków występujących w hydrosferze podziemnej. Istnieje więc analogia między hydrogeochemią a np. biogeochemią badającą obieg pierwiastków w biosferze.

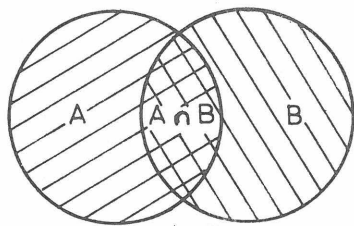
Obok traktowania hydrogeochemii jako jednego z działów geochemii można ją ujmować jako jedną z dwóch zasadniczych dyscyplin hydrogeologii. W tym drugim ujęciu przyjętym w niniejszym artykule, hydrogeologia składa się z dwóch zbiorów A i B (ryc. 1). Zbiór A odpowiada dynamice wód podziemnych, zbiór B – hydrogeochemii, a ściślej tej jej części, która rozpatruje procesy zachodzące w środowisku nieadwekcyjnym, w warunkach quasi-stacjonarnych. Iloczyn obu zbiorów  $A \cap B$  odpowiada tej części hydrogeologii, która zajmuje się procesami zachodzącymi w środowisku adwekcyjnym, a więc tam gdzie woda podziemna znajduje się w ruchu. Przynależna tu część hydrogeochemii może być określona jako hydrogeochemia dynamiczna.

Praktyczne znaczenie sfery problemów jakimi zajmuje się hydrogeochemia dynamiczna nie wymaga uzasadnienia. Dotyczą one przede wszystkim strefy intensywnej wymiany wód podziemnych, w której koncentruje się większość procesów decydujących o jakości wód użytkowych. Tutaj również zaznacza się stale wzrastający wpływ człowieka na jakość wód podziemnych, czy to bezpośrednio w postaci zanieczyszczeń, czy też pośrednio w wyniku intensyfikacji przepływu tych wód spowodowanej ich poborem, podpiętrzeniem itp. Jednocześnie jednak właśnie w tej dziedzinie występuje najwięcej nie rozwiązanych dotąd problemów co powoduje, że ilościowe ujęcie przemian jakim podlega skład chemiczny wody podziemnej znajdującej się w ruchu natrafia na bardzo poważne trudności.

Współczesna hydrogeochemia rozpatruje skomplikowane układy wzajemnego oddziaływania woda – minerały – gazy – substancje organiczne. Poznanie tych układów wymaga m.in. stosowania metod termodynamiki, kinetyki chemicznej oraz metod izotopowych. Niektóre związane z tym zagadnienia zostaną pokrótce omówione poniżej.

## ASPEKTY TERMODYNAMICZNE

Określenie stopnia, w jakim dana woda podziemna znajduje się w stanie nierównowagi chemicznej ma zasadnicze znaczenie w rozważaniach hydrogeochemicznych. Pozwala on przewidywać jakie minerały mogą być jeszcze



Ryc. 1. Wzajemny stosunek głównych dziedzin hydrogeologii

A – dynamika wód podziemnych, B – hydrogeochemia wód stagnujących,  $A \cap B$  – hydrogeochemia wód w ruchu (dynamiczna)

Fig. 1. Relationship between the main fields of hydrogeology

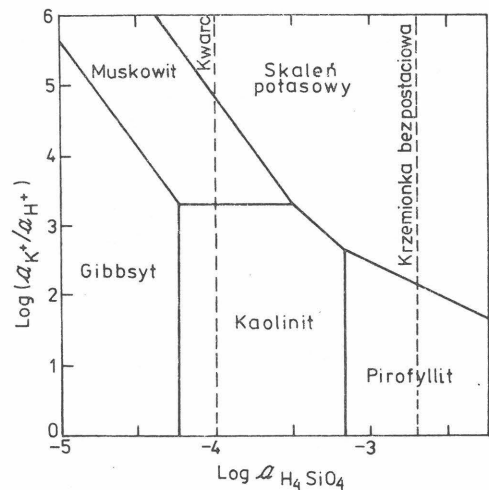
A – groundwater dynamics, B – hydrogeochemistry of stagnating water,  $A \cap B$  – hydrogeochemistry of flowing water (dynamic hydrogeochemistry)

rozpuszczone i jakie mogą się z niej wytrącić w danej temperaturze i pod danym ciśnieniem. Różne diagramy stabilności minerałów (ryc. 2, 3) pozwalają, po zlokalizowaniu na nich pozycji składu chemicznego danej wody, określić jej rolę jako rozpuszczalnika lub deponenta minerałów.

Termodynamika równowag rozpatruje stan roztworu jaki miałby miejsce w przypadku osiągnięcia całkowitej równowagi chemicznej. W rzeczywistości jest to sytuacja rzadka, zwłaszcza w takich systemach wodonośnych, w których zachodzą procesy biologiczne. Ponadto rozpatrując wyłącznie dany roztwór abstrahujemy od rodzaju i mineralogii zbiornika w jakim się on znajduje. Mimo to podejście takie daje dobre przybliżenie do rzeczywistości. Wskazuje ono także na kierunek przemian układu (roztworu), który z braku dopływu energii może jedynie dążyć do równowagi. Znajomość teoretycznych warunków równowagi stanowić może podstawę do obliczeń kinetycznych (określanie prędkości przebiegu procesów naturalnych), ponieważ im układ jest dalszy od stanu równowagi, tym szybciej będzie reagował w jej kierunku. Jednakże ilościowe określenie prędkości reakcji wyłącznie na podstawie danych termodynamicznych możliwe jest tylko wyjątkowo.

Rozwiązywanie problemów równowagi chemicznej w wodach podziemnych wymaga przede wszystkim dokładnej znajomości ich składu chemicznego, a także gazowego. To ostatnie odnosi się zwłaszcza do gazów silnie reaktywnych, takich jak  $\text{CO}_2$ . Mierzona w momencie poboru próbki wartość pH ma podstawowe znaczenie dla obliczeń termodynamicznych. Niezbędna jest też znajomość zachodzących w roztworze reakcji równowagowych oraz ich standardowych energii swobodnych (potencjałów termodynamicznych). Znane są one dla bardzo wielu reakcji nieorganicznych na podstawie pomiarów laboratoryjnych i mogą być odczytane z odpowiednich tablic.

Obliczenia termodynamiczne obejmują m.in. wyznaczenie aktywności (stężeń termodynamicznych) składników roztworu oraz obliczenie stałych równowagi poszczególnych reakcji i iloczynów rozpuszczalności minerałów w danym roztworze. Złożony układ chemiczny jakim jest każda woda podziemna, wymaga wykonania bardzo dużej liczby obliczeń przy użyciu maszyn matematycznych. Wśród



Ryc. 2. Stosunki stabilności między niektórymi minerałami w układzie  $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  w temp.  $25^\circ\text{C}$  (wg J.I. Drevera – 6)

Fig. 2. Stability relationships among some minerals in the system  $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  at  $25^\circ\text{C}$  (after J.I. Drever – 6)

licznych programów służących do obliczania równowag chemicznych w roztworach wodnych wymienić można: EQUIL (B. Pritz, 1975), WATEQF (17), MINEQL (24), WATSPEC (25), SIAS (7), WATEQ 2 (1), PHREEQE (15), SOLVEQ (19) i in.

Wymienione programy przetwarzają dane wejściowe w postaci wyników analiz chemicznych (stężenia analityczne składników), temperatury, pH, ewentualnie wyniki pomiarów potencjałów redukcyjno-oksydacyjnych. Obliczają one natomiast:

- stężenia poszczególnych indywiduów chemicznych danego pierwiastka, jak jony czy kompleksy (np.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CaHCO}_3^+$ ,  $\text{CaCO}_3^0$ ),
- aktywności i współczynniki aktywności rozpuszczonych indywiduów,
- stan nasycenia roztworu względem związków fazy stałej (minerałów).

Podstawy termodynamiki chemicznej roztworów wodnych, z jakimi ma do czynienia hydrogeochemia, są na ogół dobrze poznane. Nie oznacza to jednak, że nie ma tu otwartych problemów badawczych. Dotyczy to zwłaszcza doświadczalnego określenia standardowych energii swobodnych dla wielu reakcji hydrogeochemicznych oraz warunków tworzenia się kompleksów w roztworach wodnych. Jednym z istotnych efektów powstawania kompleksów jest modyfikacja związków między stężeniem a aktywnością danego indywiduum chemicznego w roztworze.

Dla przykładu możemy się tu posłużyć wapniem. Teoria Debye-Hückela określa zależność między  $a_{\text{Ca}^{2+}}$  i  $m_{\text{Ca}^{2+}}$ , gdzie  $a$  = aktywność,  $m$  = stężenie molowe. Jeżeli jednak w roztworze znajduje się kilka kompleksowych związków wapnia (par jonowych o niskich stałych trwałości), wówczas  $m_{\text{Ca}^{2+}}$  nie jest tym samym co całkowite stężenie rozpuszczonego w wodzie wapnia. Biorąc pod uwagę jedynie kompleksy węglanowe otrzymamy:

$$m_{\text{Ca}_{\text{catk.}}} = m_{\text{Ca}^{2+}} + m_{\text{CaHCO}_3^+} + m_{\text{CaCO}_3^0}$$

W oczywisty sposób wartość  $m_{\text{Ca}^{2+}}$  będzie niższa niż  $m_{\text{Ca}_{\text{catk.}}}$  o ilość zależną od stężenia innych jonów w roztworze. Efekt ten w układzie węglanowo-wapniowym jest stosunkowo niewielki, ponieważ kompleksy two-

żące się obok  $\text{Ca}^{2+}$  mają stosunkowo niskie stałe trwałości. Jeżeli jednak dotyczy to kompleksów stabilnych typu związków koordynacyjnych, jak  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , to stężenie wolnego jonu  $\text{Al}^{5+}$  może być znikome w porównaniu ze stężeniem kompleksu i zachowanie tego kompleksu będzie określać chemię glinu w roztworze.

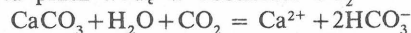
W kompleksie typu związku koordynacyjnego, a więc trwałym, atom centralny (zwykle jon metalu) otoczony jest przez ligandy, których jest przeważnie 6. Mogą to być aniony proste lub złożone, a także cząsteczki obojętne, spolaryzowane (np.  $\text{H}_2\text{O}$ ). W roztworach „czystych” większość metali grup przejściowych znajduje się zwykle w formie uwodnionej, np.  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ . W tym przypadku atomem centralnym jest Cu, cząsteczki wody zaś są ligandami. Jeżeli w roztworze oprócz wody istnieją inne indywidua chemiczne mogące spełniać funkcje ligandów, wówczas powstaje „formacja złożona”, w której wszystkie lub niektóre skoordynowane cząsteczki wody zostały podstawione przez inne ligandy.

Większość rozpuszczonych w wodach podziemnych związków organicznych, jak np. tzw. kwasy huminowe, funkcjonuje jako ligandy kleszczowe (mające więcej niż jedną grupę, za pośrednictwem której mogą wiązać się z jodem metalu). Kompleksy z takimi ligandami (chelaty) są na ogół trwalsze od kompleksów z ligandami jedno-miejscowymi.

Chelaty odgrywają bardzo ważną rolę w chemii niektórych metali przejściowych, w tym szeregu występujących w wodach podziemnych w ilościach śladowych i mających właściwości toksyczne, np. kadm, rtęć i in. Ilościowe ujęcie kompleksowania metali przez kwasy huminowe jest jak dotąd praktycznie niemożliwe ze względu na zbyt małą znajomość budowy tych ostatnich.

#### NIEKTÓRE ZAGADNIENIA KINETYKI CHEMICZNEJ

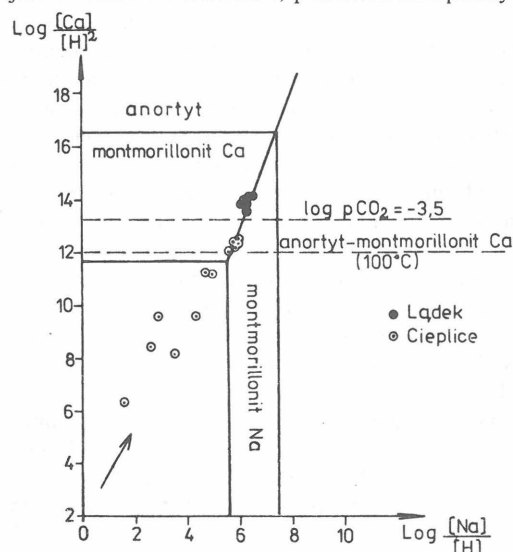
Szybkość reakcji chemicznych, w wyniku których następuje wytrącanie się minerałów z roztworu lub ich rozpuszczanie jest dziedziną o dużym znaczeniu, zwłaszcza dla geochemii wód podziemnych znajdujących się w ruchu (hydrogeochemia dynamiczna). Znajomość kinetyki wielu procesów geochemicznych jest jeszcze bardzo niepełna. Dotyczy to przede wszystkim ważnych dla hydrogeochemii reakcji heterogenicznych, a więc takich, w których bierze udział więcej niż jedna faza (np. woda i minerał). Prostem przykładem takiej reakcji jest rozpuszczanie kalcytu przez wodę w obecności  $\text{CO}_2$



Kinetyka reakcji heterogenicznych zależy w znacznym stopniu od rodzaju powierzchni ciała stałego biorącego w nich udział. Typ i gęstość defektów sieci krystalicznej i śladowe zanieczyszczenia powierzchni minerału mogą poważnie wpłynąć na zwiększenie lub zmniejszenie szybkości reakcji, co powoduje trudności w stosowaniu prostych modeli.

Niemal wszystkie reakcje zarówno homogeniczne, jak i heterogeniczne składają się z kilku stadiów. Jeśli rozpatrujemy np. rozpuszczanie kalcytu, to stadiami takimi są: oderwanie jonów  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{CO}_3^{2-}$  od powierzchni kryształu, ich dyfuzja na pewną odległość od kryształu, przemiana  $\text{CO}_3^{2-}$  i  $\text{H}_2\text{CO}_3$  w  $\text{HCO}_3^-$ , a także rozpuszczanie i hydratacja gazowego dwutlenku węgla. Zwykle jedno z takich stadiów pośrednich jest znacznie wolniejsze od pozostałych i jego szybkość określa szybkość całej reakcji.

Zależność szybkości reakcji od stężenia biorących w niej udział indywiduów chemicznych, określana jest jako



Ryc. 3. Diagram stabilności minerałów w układzie  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  ( $25^\circ\text{C}$ ,  $0,1\text{ MPa}$ ) dla wód termalnych Cieplice i Łądek (wg P. Leśniaka - 11)

Fig. 3. Stability diagram of minerals in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  ( $25^\circ\text{C}$ ,  $0,1\text{ MPa}$ ) for thermal waters at Cieplice and Łądek, Poland (after P. Leśniak - 11)

rząd reakcji. Jeżeli biorą w niej udział substraty A, B, C i reakcja jest prosta, tj. przebiega tylko w jednym kierunku, wówczas:

$$v = k[A]^a \cdot [B]^b \cdot [C]^c$$

W równaniu tym, zwanym równaniem kinetycznym,  $v$  stanowi szybkość reakcji,  $k$  jest stałą szybkości reakcji w dużym stopniu zależną od temperatury, symbole w nawiasach kwadratowych oznaczają stężenia poszczególnych substratów, a współczynniki potęgowe przy stężeniach określają rząd reakcji. Reakcja wyrażona powyższym równaniem kinetycznym jest rzędu  $a$  względem A, rzędu  $b$  względem B i rzędu  $c$  względem C, a sumaryczny rząd reakcji wynosi  $a+b+c$ .

Współczynniki potęgowe przy stężeniach w równaniach kinetycznych nie zawsze pokrywają się ze współczynnikami stechiometrycznymi reakcji chemicznej. Wynika to z istnienia stadiów pośrednich reakcji, w których uczestniczą różne cząsteczki i to w różnej ilości. Dlatego w bardziej skomplikowanych reakcjach jakie zachodzą między wodą podziemną a minerałami, określenie rzędu reakcji, a na tej podstawie ich szybkości napotyka na trudności, gdyż nie zawsze znamy stadia pośrednie reakcji. Stanowi to jedną z poważnych przeszkód w ilościowym modelowaniu problemów hydrogeochemii dynamicznej.

Wśród istotnych dla hydrogeochemii zagadnień kinetyki chemicznej należy wymienić zagadnienie nukleacji, tj. tworzenia się osadu w roztworze przesyconym. W obecnym stanie wiedzy istnieje możliwość przewidywania czy nukleacja na danym stopniu przesyconia roztworu będzie szybka, czy też praktycznie w ogóle nie będzie miała miejsca. Rzadko natomiast można przewidzieć dokładniej jej szybkość.

Szybkość rozpuszczania lub wzrostu minerałów będących w kontakcie z wodą zależy na ogół od trzech typów procesów: reakcji na powierzchni minerału, transportu (głównie dyfuzyjnego) jonów lub cząsteczek do lub od powierzchni ziarna i dyfuzji jonów lub molekuł przez warstwę stałych produktów reakcji, czy też częściowo przeobrażonego minerału. W pierwszym przypadku, dotyczącym przeobrażenia osadu w indywidualnych cząsteczkach od powierzchni minerału lub ich wiązania się z nią, stężenie roztworu będącego w bezpośrednim kontakcie z minerałem jest takie samo jak w całym roztworze. W transporcie dyfuzyjnym roztwór będący w kontakcie z minerałem znajduje się w większym lub mniejszym stopniu w równowadze z nim, a w roztworze występują gradienty stężenia. Trzeci wariant może być traktowany na równi z pierwszym: jego rezultatem jest również jednolite stężenie roztworu. Występują również przypadki kinetyki mieszanej, gdzie równorzędną rolę odgrywają reakcje powierzchniowe i dyfuzja. Zwykle jednak dominuje jeden albo drugi z tych procesów.

Zasygnalizowane tu niektóre problemy kinetyki chemicznej mogą dać pewien pogląd na znaczenie tej intensywnie rozwijającej się dziedziny dla poznania procesów kształtowania się składu chemicznego wód podziemnych. Mimo skomplikowanej teorii i trudności w praktycznym stosowaniu zasługuje ona na większą niż dotąd uwagę w badaniach hydrogeochemicznych.

## HYDROGEOCHEMIA DYNAMICZNA I JEJ PROBLEMY

Rozpatrując migrację rozpuszczonych składników wody podziemnej musimy brać pod uwagę dwa podstawowe przypadki. W pierwszym z nich migracja stanowi rezultat

gradientu stężenia (ściślej: potencjału chemicznego) danego indywiduum chemicznego, a więc dyfuzji. W drugim – transport następuje w wyniku adwekcji, a więc poprzez ruch fizyczny ośrodka.

Hydrogeochemia dynamiczna rozpatruje skład chemiczny i izotopowy poruszającej się wody podziemnej i jego zmiany. Jak wspomniano poprzednio ta grupa zagadnień wiąże się ściśle z problematyką dynamiki wód podziemnych i w tym miejscu może być poruszona jedynie marginesowo.

Przemiany składu chemicznego, jakim ulega poruszająca się woda, powodowane są przez wiele czynników. Oprócz dyfuzji molekularnej i dyfuzji konwekcyjnej, prowadzącej do zmian stężenia danego składnika, ważną rolę odgrywa tu dyspersja.

Zmiana w czasie  $t$  stężenia składnika wody poruszającej się w serii wodonośnej jest dla danego punktu wynikiem powyższych czynników, a także zachodzących w tym czasie reakcji. Można to wyrazić uproszczonym równaniem zachowania masy:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C_i}{\partial x} \pm J$$

gdzie:

$C_i$  – stężenie danego składnika,

$t$  – czas,

$D$  – współczynnik dyfuzji lub dyspersji,

$v_x$  – prędkość przepływu wody w kierunku  $x$ ,

$x$  – odległość jaką przebywa woda w czasie  $t$ ,

$J$  – wzrost lub obniżenie stężenia składnika  $i$  w wyniku procesów zachodzących w wodzie i reakcji między wodą a minerałami.

Przykładami procesów, dla których wartość  $J$  można określić w sposób zadowalająco ścisły, są: rozpad promieniotwórczy, równowagi adsorpcyjne (w tym wymiana jonowa), reakcje równowagowe wody z prostymi substancjami stałymi, jak np. kalcyt lub gips, a także proste przypadki kinetyki wytrącania lub rozpuszczania fazy stałej, w których szybkość tych procesów jest funkcją składu roztworu.

Wiele prac hydrogeochemicznych, dotyczących wód krążących w wapieniach, zawiera przekonujące wyjaśnienie mechanizmu tworzenia się składu chemicznego wody i przyczyn jego przemian (np. 16). Brak natomiast dotąd precyzyjnego modelu ewolucji chemicznej wody poruszającej się w seriach niewęglanowych. Celem takiego modelu byłoby zarówno wyjaśnienie aktualnego składu wody podziemnej, jak i przewidywanie jego zmian także w wyniku np. działalności człowieka (np. górnictwo, melioracje i in.).

O stopniu skomplikowania problemu świadczy poniższy przegląd procesów, jakie mogą powodować przemiany składu chemicznego wody podziemnej poruszającej się między dwoma punktami danej serii wodonośnej. Należą do nich:

– **wymiana jonowa**, szczególnie ważna w odniesieniu do krzemianowych serii wodonośnych. Dla ilościowego ujęcia tego zjawiska niezbędna jest znajomość zdolności wymiennej skały wodonośnej, dystrybucji tej zdolności, składu jonów wymiennych w poszczególnych punktach systemu oraz stałych równowagi procesów wymiany;

– **rozpuszczanie i wytrącanie kalcytu, gipsu i innych soli o znacznej rozpuszczalności**. Niezbędna jest tu znajomość dystrybucji tych soli w serii wodonośnej;

– **rozpuszczanie i wytrącanie się dolomitu**. Ze względu na powolność ustalania się równowagi dolomitowej w roztworze potrzebna jest zarówno znajomość jego roz-



mieszczenia w skale, jak też właściwych równań kinetycznych reakcji rozpuszczania i wytrącania dolomitu;

– **utlenianie pirytu, materii organicznej i jonu żelazowego zawartego w krzemianach lub w węglanach.** Następuje tu zużycie wolnego tlenu rozpuszczonego w wodzie infiltracyjnej. Dla ilościowego ujęcia tego procesu niezbędna jest znajomość zawartości tlenu rozpuszczonego w wodzie infiltrującej i warunków jego wymiany z fazą gazową, dystrybucji pirytu i innych minerałów zawierających żelazo dwuwartościowe oraz równania kinetyczne szybkości utleniania. Te ostatnie istnieją dla żelaza dwuwartościowego, brak ich natomiast dla większości związków organicznych;

– **redukcja siarczanów do siarczków przez reaktywną materię organiczną.** Proces ten jest szczególnie trudny do ujęcia ilościowego. O jego szybkości decyduje obecność małych cząsteczek organicznych, które mogą być użyte przez bakterie redukujące, np. *Desulfovibrio desulfuricans*. Cząsteczki te stanowią rezultat rozkładu większych cząsteczek również przez bakterie. Prędkości tych procesów i czynniki od których te prędkości zależą nie są znane;

– **przemiany minerałów krzemianowych, zwłaszcza skalen i biotyту;**

– **procesy radiolizy wody** (por. 23).

Wymienione wyżej procesy wpływają na wielkość wyrażenia  $J$  w równaniu zachowania masy. Bez jego wyznaczenia równanie to nie może być scałkowane numerycznie. Jak widać z powyższego, stan wiedzy nie jest jeszcze wystarczający dla pełnego ilościowego ujęcia licznych zagadnień hydrogeochemii. Nie znamy też jeszcze wszystkich źródeł pierwiastków i czynników kontrolujących ich dystrybucję. Uzyskanie więc kompletnego modelu ilościowego przemian jakim ulega poruszająca się woda podziemna nie jest na razie możliwe. Większość prób budowy takich modeli bazuje na założeniach mających, być może, niewiele wspólnego z rzeczywistością.

## ROLA BADAŃ IZOTOPOWYCH W HYDROGEOCHEMII

Geochemia naturalnych izotopów hydrosfery stanowi dziedzinę często w podręcznikach hydrogeochemii i monografiach z tej dziedziny pomijaną (np. 13). Jest to zrozumiałe ze względu na specyfikę badań izotopowych, wynikającą zarówno z ich zakresu, jak i rodzaju stosowanej aparatury. Wypada jednak stwierdzić, że nowoczesna hydrogeochemia bez badań izotopowych obejść się nie może, ponieważ ich wyniki często umożliwiają korektę i uściślenie wniosków do jakich prowadzą badania chemiczne i obliczenia termodynamiczne czy kinetyczne, a niekiedy rozstrzygnięcie problemów w inny sposób niemożliwych do rozwiązania. Z braku miejsca nie możemy tu szerzej omówić zagadnień hydrogeochemii izotopowej, sygnalizując jedynie niektóre z nich.

Problem genezy wód podziemnych ma podstawowe znaczenie dla gospodarki tymi wodami. Rozwiązanie go wyłącznie na podstawie badań chemicznych często nie jest możliwe, zwłaszcza w przypadku wód pochodzenia innego niż atmosferyczne (np. reliktowe wody morskie, wody metamorficzne czy chemogeniczne). Istnienie w cząsteczce wody kodu w postaci składu izotopowego tlenu i wodoru, pozwala niekiedy określić jej pochodzenie precyzyjniej niż najdokładniejsza nawet znajomość jej składu chemicznego i gazowego. Wyniki takich badań rozpoczętych w Polsce na początku lat siedemdziesiątych postawiły nowe problemy w odniesieniu do pochodzenia wód zmineralizowanych w Karpatach i na Niżu Polskim.

Niejednokrotnie problemy te są jeszcze dalekie od ostatecznego rozstrzygnięcia (np. 26, 4, 5).

Również skład izotopowy niektórych rozpuszczonych w wodzie podziemnej związków może dostarczyć informacji o ich pochodzeniu, a tym samym o warunkach kształtowania się składu chemicznego wody. Dla przykładu wymienić tu można stosunek  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  w jonach siarczynowych, z którego wnioskować można m.in. o tym czy siarczany pochodzą z utleniania siarki zredukowanej uprzednio przy udziale bakterii, czy też np. z ługowania osadów chemicznych określonego wieku. Stosunek izotopowy  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  w związkach azotowych występujących w wodach podziemnych daje niekiedy podstawy do określenia ich antropogenicznego pochodzenia, a nawet do rozstrzygnięcia czy związane są one z substancjami nieorganicznymi (np. nawozy azotowe), czy też z różnymi odpadami biologicznymi.

Ważną dla hydrogeochemii dziedziną badań izotopowych jest określanie czasu przebywania wody w systemach wodonośnych (ang. residence time), czyli „wieku” wody podziemnej. Możliwości takie stwarza oznaczanie występujących w niej pierwiastków promieniotwórczych pochodzenia atmosferycznego. Obok oznaczeń trytu i  $^{14}\text{C}$  mającego ograniczone zastosowanie ze względu na skomplikowaną geochemię węgla, czynione są próby wykorzystania do „datowania” wód innych pierwiastków promieniotwórczych. Dotyczy to zarówno izotopów gazów szlachetnych ( $^{85}\text{Kr}$ ,  $^{81}\text{Kr}$ ,  $^{39}\text{Ar}$ ), jak i innych pierwiastków (np.  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{32}\text{Si}$ ). Wykorzystanie rozwijającej się w ostatnim dziesięcioleciu techniki akceleratorowej spektrometrii masowej (AMS) pozwala oznaczać niezwykle małe zawartości  $^{36}\text{Cl}$  w wodach podziemnych ( $10^{-15}$  w stosunku do pozostałych izotopów chloru). Metoda laserowej jonizacji rezonansowej (RIS) umożliwia liczenie zawartych w wodzie w bardzo małych ilościach atomów izotopów o długim okresie połowicznego rozpadu jak  $^{81}\text{Kr}$  ( $t_{1/2} = 2,1 \cdot 10^5$  lat). Każdy niemal rok przynosi w tej dziedzinie nowe rozwiązania instrumentalne lub ulepszenie istniejących.

## ZAKOŃCZENIE

Powyższy, bardzo niekompletny przegląd problemów hydrogeochemii, pozwala być może zorientować się w jej tendencjach rozwojowych. Warunkiem niezbędnym do uzyskiwania w tej dziedzinie rozwiązań nie odbiegających od poziomu światowego jest stosowanie nowoczesnych instrumentalnych metod analitycznych oraz modelowania matematycznego procesów hydrogeochemicznych.

Ilościowe ujęcie tych procesów na podstawie analizy zjawisk z zakresu termodynamiki i kinetyki chemicznej spotykane jest dotąd w polskiej literaturze naukowej rzadko. Dla przykładu można tu wymienić prace P.M. Leśniaka (11, 12) i D. Dobrzyńskiego (3). Tendencja ta, zgodna z trendem światowym, powinna nasilać się w nadchodzących latach.

## LITERATURA

1. Ball J.W., Jenne E.A., Nordstrom D.K. – WATEQ2 – a computerized chemical model for trace and major element speciation and mineral equilibria of natural waters. Chemical Modelling in Aqueous Systems, E.A. Jenne, ed., Chem. Soc. Symp. Ser. 1979 no. 93.
2. Buniejew A.N. – Osnowy gidrogeochemii mineralnych wod osadoczných otłozhenii. Miedgiz. Moskwa. 1956.

3. Dobrzyński D. – Związki chemizmu skał wulkanicznych i wód podziemnych w okolicy Sokołowska. Kwart. Geol. 1986 nr 1.
4. Dowgiałło J. – Geneza wód chlorkowych Niżu Polskiego. Aktualne poglądy i kierunki badań. Mat. IV Ogólnopolskiego Sympozjum „Aktualne problemy hydrogeologii”, Sobieszewo k. Gdańska, 17–19 maja 1988.
5. Dowgiałło J., Leśniak P.M. – Jeszcze o genezie wód chlorkowych w Karpatach fliszowych. Prz. Geol. 1987 nr 7.
6. Drever J.J. – The geochemistry of natural waters. Prentice-Hall, Englewood Cliffs 1982 no. 7.
7. Fardy J.J., Sylva R.N. – SIAS, a computer program for the generalized calculation of speciation in mixed metal-ligand aqueous systems AAEC/E445, Lucas Heights, Australia 1978.
8. Fritz B. – Étude thermodynamique et simulation des réactions entre minéraux et solutions. Application à la géochimie des altérations et des eaux continentales. Sci. Geol. Mem. Strasb., 1976 no. 41.
9. Garrels R.M., Christ C.L. – Solutions, minerals, and equilibria. Harper and Row, New York 1965.
10. Kleczkowski A.S. – Ochrona wód podziemnych. Wyd. Geol. 1984.
11. Leśniak P. – Some ionic equilibria of Sudetic thermal waters. Proc. Conf. “Hydrogeochemistry of Mineralized Waters”, Cieplice, 1978, Inst. Geol. 1979.
12. Leśniak P.M. – Open CO<sub>2</sub> – underground water system in the West Carpathians (South Poland) – Chemical and isotopic evidence. Chemical Geology 1985 no. 49.
13. Macioszczyk A. – Hydrogeochemia. Wyd. Geol. (w druku).
14. Pačes T. – Zaklady geochemie vod. Academia Praha 1983.
15. Parkhurst D.L., Thorstenson D.C., Plummer L.N. – PHREEQE – a computer program for geochemical calculations. U.S. Geol. Surv. Water Resour. Invest. 1980.
16. Plummer L.N. – Defining reactions and mass transfer in part of the Floridan Aquifer. Water Resour. Res. 1977 no. 13.
17. Plummer L.N., Jones B.F., Truesdell A.H. – WATEQF – a FORTRAN IV, version of WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibrium in natural waters. U.S. Geol. Surv. Water Resour. Invest. 1976.
18. Polański A. – Izotopy w geologii. Wyd. Geol. 1979.
19. Reed M.H. – Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases and an aqueous phase. Geochim. Cosmochim. Acta 1982 vol. 46.
20. Schoeller H. – Géochimie des eaux souterraines. Application aux des eaux gisements de pétrole. Technip. Paris 1956.
21. Stumm W., Morgan J.J. – Aquatic chemistry: An introduction emphasizing chemical, equilibria in natural waters. II-nd ed. Wiley – Interscience, New York 1981.
22. Sztilmark W.W. – Kratki oczerk gidrogeochemicznych polei Ewropejskoj czasti RSFSR. Sb. Gorkowskogo Fizjotierapiewicz. Instytuta, 1938 wyp. 2.
23. Wałęńczak Z. – Radioliza wody – niedoceniony czynnik geologiczny. Kwart. Geol. 1984 nr 3/4.
24. Westall J.C., Zachary J.L., Morel F.M.M. – MINEQL, a computer program for the calculation of chemical equilibrium composition of aqueous systems. Parsons Laboratory, Mass Inst. Technol., Technical Note 1976 no. 18.
25. Wigley T.M.L. – WATSPEC: a computer program for determining the equilibrium speciation of aqueous solutions. Br. Geomorphol. Res. Group Tech. Bull. 1977 no. 20.
26. Zuber A., Grabczak J. – O genezie wód chlorkowych w Karpatach fliszowych (ciąg dalszy polemiki). Prz. Geol. 1987 nr 7.

## SUMMARY

Modern trends in hydrogeochemistry are considered and the role of thermodynamics, chemical kinetics, isotopic measurements and mathematical modelling of hydrogeochemical processes is pointed out.

*Translated by the author*

## РЕЗЮМЕ

В статье проведен анализ современных тенденций развития гидрогеохимии с особым учётом следующих методов: термодинамического, химической кинетики, изотопных исследований, а также математического моделирования гидрогеохимических процессов.