

Wykorzystanie modelowania geochemicznego oraz badań izotopowych siarczanów do identyfikacji procesów kształtujących skład chemiczny wód podziemnych ujęcia Gliwice-Łabędy

Kinga Śłószarczyk¹, Sabina Jakóbczyk-Karpierz¹

Application of sulfate isotope studies and geochemical modeling in determining processes affecting groundwater chemistry in the Gliwice-Łabędy well-field area. *Prz. Geol.*, 66: 495–502; doi: 10.7306/2018.3.

Abstract. In order to determine geochemical processes affecting chemical composition of groundwater in the Gliwice-Łabędy well-field area two research methods were applied. Chemical analysis allowed us to assess the quality of groundwater in the Triassic karst-fractured-porous aquifer of the southwestern part of the major groundwater basin no. 330. The chemical composition of groundwater is distinguished by spatial heterogeneity highlighted by higher mineralization and concentrations of individual ions in the western area. In addition, all samples collected in 2016 were analyzed for the $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ to identify sources of sulfates in the waters examined. The study revealed a different origin of these ions depending on location of the wells sampled. The results of chemical analysis and archival data allowed for application of geochemical modeling in identification of processes taking part in groundwater chemistry evolution. Simulations of processes controlling water chemistry within the Triassic aquifer were conducted using The Geochemist's Workbench 10.0.6. The examined processes encompassed dissolution of minerals forming the carbonate aquifer and Miocene evaporates overlying the Triassic aquifer as well as mixing of groundwater and surface water.

Keywords: geochemical modeling, The Geochemist's Workbench, isotopic analysis, carbonate aquifer

Wody podziemne w wielu miejscach świata stanowią główne źródło wody pitnej. Często są one eksploatowane ze zbiorników węglanowych, cechujących się skomplikowanym przepływem wód oraz obecnością procesów charakterystycznych dla obszarów krasowych. Zarówno reakcje zachodzące w środowisku wód podziemnych, jak i czynniki antropogeniczne mogą się przyczyniać do zmian w chemizmie oraz jakości wód. Istotny wpływ procesów geochemicznych, takich jak mieszanie wód czy rozpuszczanie minerałów występujących w górotworze, został potwierdzony licznymi badaniami modelowymi (Ledesma-Ruiz i in., 2015; Ma i in., 2011; Verbovšek, Konduč, 2016; Zang i in., 2015). W ustaleniu źródeł jonów i zanieczyszczeń występujących w wodach pomocne okazują się także analizy izotopowe, w tym badania stabilnych izotopów tlenu i siarki (Carucci i in., 2012; Drzewicki i in., 2015; Jakóbczyk-Karpierz i in., 2017; Zhang i in., 2015). W wielu przypadkach połączenie obu metod pozwoliło wskazać przypuszczalne źródła zanieczyszczeń oraz zidentyfikować przyczyny negatywnych zmian w kontekście składu chemicznego eksploatowanych wód.

Ujęcie Gliwice-Łabędy jest podstawowym źródłem wody pitnej na terenie Gliwic. Studnie eksploatują wody podziemne w południowo-zachodniej części głównego zbiornika wód podziemnych (GZWP) Nr 330 Gliwice. Jest to obszar wyraźnie przekształcony antropogenicznie, cechujący się zróżnicowanym zagospodarowaniem przestrzennym (przewaga terenów rolniczych w części zachodniej oraz obszarów zabudowanych w części wschodniej). Badania prowadzone na przestrzeni ostatnich kilkadziesiąt lat uwiarykowały nie tylko odmienny skład chemiczny wód podziemnych w poszczególnych częściach ujęcia, ale także stopniowy spadek ich jakości (Kowalczyk, 2013). W rejonach, gdzie ujmowano wody o coraz wyższych stężeniach jonów głównych lub składników podrzędnych (wska-

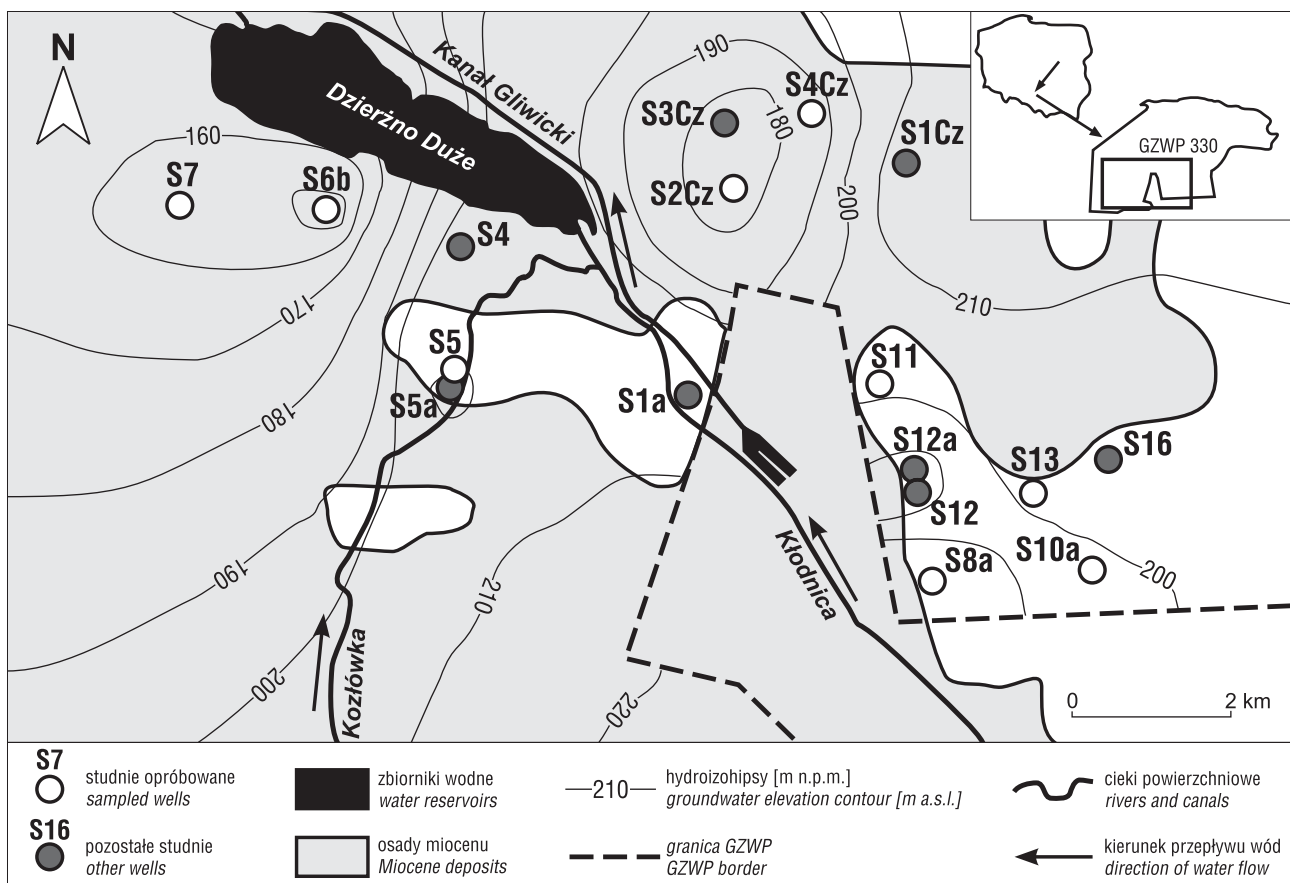
zujących najczęściej na ewidentny wpływ działalności człowieka), niektóre otwory zostały zamknięte (S1a, S4, S5, S12, S16) lub zmniejszono wydajność studni (S5a, S8a, S10a, S12a). W innych miejscach włączono natomiast do eksploatacji nowe otwory (S1Cz, S2Cz, S4Cz). Zabiegi te przyczyniły się do przeobrażeń w istniejącym układzie hydrodynamicznym, co wiąże się z modyfikacją kierunków i prędkości przepływu wód. To z kolei może skutkować zmianą w przypadku zachodzących w środowisku wód podziemnych procesów geochemicznych oraz ich intensywności.

Celem pracy jest próba określenia przyczyn zmian składu chemicznego wód podziemnych w rejonie ujęcia Gliwice-Łabędy przy wykorzystaniu modelowania geochemicznego. Prace modelowe zostały wykonane przy użyciu programu The Geochemist's Workbench 10.0.6 (GWB; www.gwb.com). Modelowanie poprzedzono badaniami terenowymi i laboratoryjnymi, w trakcie których pobrano próbki wód podziemnych i powierzchniowych oraz zbadano ich skład chemiczny, a także skład izotopowy siarczanów rozpuszczonych w wodach. Badania te pozwoliły na rozpoznanie aktualnego składu chemicznego wód. Wyniki najnowszych analiz chemicznych skonfrontowano z wynikami symulacji modelowych w celu weryfikacji teoretycznie przyjętych procesów i reakcji kształtujących skład chemiczny eksploatowanych wód.

CHARAKTERYSTYKA HYDROGEOLOGICZNA OBSZARU BADAŃ

Studnie ujęcia Gliwice-Łabędy eksploatują wody z głównego zbiornika wód podziemnych GZWP Nr 330 Gliwice (ryc. 1). Otwory wodonośne stanowią triasowe skały węglanowe – różnego rodzaju wapień przelawiczone wkładkami dolomitów oraz margli, należące do retu oraz wapienia

¹ Wydział Nauk o Ziemi, Uniwersytet Śląski, ul. Będzińska 60, 41-200 Sosnowiec; kslosarczyk@us.edu.pl.



Ryc. 1. Lokalizacja studni ujęcia Gliwice-Labędy (na podst. Jakóbczyk, Kowalczyk, 2011)

Fig. 1. Location of the Gliwice-Labędy well-field (based on Jakóbczyk, Kowalczyk, 2011)

muszlowego. Zalegają one niezgodnie na osadach klastycznych dolnego i środkowego pstręgo piaskowca, wchodzących w skład tzw. warstw świerklanieckich. Wykształcone w facji wapienno-dolomitycznej utwory osiągają w tym rejonie łączną miąższość dochodzącą do 170 m. W górotworze występują ponadto minerały siarczkowe w postaci rozproszonej, w szczególności piryt. Skały węglanowe są silnie skrasowiałe i spękane, a margle zlokalizowane pomiędzy poziomami retu i wapienia muszlowego, ze względu na obecne dyslokacje i zredukowaną miąższość, są pozbawione właściwości izolujących. Występowanie łączności hydraulicznej w utworach o zbliżonej litologii sprawia, że poziomy te tworzą wspólnie tzw. kompleks wodonośny serii węglanowej triasu (Różkowski, 1973; Kowalczyk, 2003).

W zachodnim rejonie badanego ujęcia zbiornik węglanowy jest częściowo przykryty miocenijskimi utworami nieprzepuszczalnymi, głównie w postaci ilów i ilowców z przewarstwieniami skał ewaporatowych. Ich największą miąższość (do 270 m) obserwuje się w zasięgu rynn erozyjnej, gdzie osady triasowe zostały wyerodowane, a utwory neogenu spoczywają bezpośrednio na skałach karbońskich. Najmłodszymi warstwami ujęcia są natomiast osady czwartorzędowe, przede wszystkim gliny, mułki i piaski pochodzenia glacialnego i fluwioglacialnego. Ich łączna miąższość nie przekracza 60 m, a utwory piaszczysto-żwirowe tworzą warstwy wodonośne piętra czwartorzędowego. Wody tego piętra nie są jednak eksploatowane z uwagi na ich złą jakość i niewielkie zasoby (Chmura, Wantuch, 2009; Jakóbczyk, Kowalczyk, 2011).

Zwierciadło wód podziemnych piętra triasowego jest zazwyczaj napięte, rzadziej swobodne. Badany zbiornik jest zasilany przede wszystkim poprzez infiltrację wód opadowych w rejonie wychodni oraz wód z warstw czwartorzędowych. Kompleks cechuje przepływ wód w ośrodku krasowo-szczelinowo-porowym, wody migrują zatem głównie przez istniejące szczeliny i pustki krasowe (Różkowski, 1973; Kropka, 1997; Kowalczyk, 2003; Chmura, Wantuch, 2009; Jakóbczyk, Kowalczyk, 2011). Wpływa to na zróżnicowane właściwości hydrogeologiczne skał tworzących triasowy zbiornik wód podziemnych. Istotną rolę w kształtowaniu warunków hydrodynamicznych mają natomiast działające studnie ujęcia, zaburzające regionalny kierunek oraz prędkość przepływu wód podziemnych.

W skład ujęcia Gliwice-Labędy wchodzi 18 otworów studziennych, z czego 12 eksploatuje wodę dla celów pitnych (stan na 2016 r.). Wydajność studni mieści się w przedziale od 18,0 m³/h (S10a) do 230,0 m³/h (S11). Z kolei zwierciadło wód występuje na głębokościach od 5,0 m (S1a) do 67,2 m p.p.t. (S7).

MATERIAŁY I METODY

Wiosną 2016 roku zostało opróbowanych 9 czynnych studni ujęcia Gliwice-Labędy (S5, S6b, S7, S8a, S10a, S11, S13, S2Cz i S4Cz) oraz 2 cieki powierzchniowe przepływające przez omawiany obszar (rzeka Kłodnica i strumień Kozłówka). Podczas prac terenowych wody zostały przefiltrowane przez filtr membranowy 0,45 μm. Z każdego punktu pobrano po 3 próbki wody do plastikowych

butelek o pojemności 100 ml. Jedną z trzech próbek stanowiła woda surowa (niezakwaszona). Dwie pozostałe próbki zostały utrwalone – pierwszą zakwaszono poprzez dodanie 1 ml kwasu azotowego (HNO_3) na 100 ml wody (próbka do oznaczenia stężeń Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Mn^{2+} i Fe), natomiast drugą próbkę utrwalono poprzez dodanie kwasu siarkowego (H_2SO_4), aż do uzyskania pH wody <2 (do oznaczenia stężeń NH_4^+). Wszystkie próbki w przeciągu kilku godzin przetransportowano w lodówce do Laboratorium Analizy Wody Wydziału Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego w Sosnowcu, gdzie wykonano analizy chemiczne, wykorzystując metody: chromatografii jonowej (w przypadku jonów głównych i azotanów), absorpcyjnej spektrometrii atomowej (żelazo ogólne) oraz spektrofotometryczną (jony amonowe i manganu). W badaniach zastosowano odpowiednio: chromatograf jonowy Metrohm 850 Professional IC, spektrofotometr HACH DR3900 oraz spektrometr Thermo Scientific SOLAAR M6 (tab. 1). Natomiast stężenia wodorowęglanów obliczono na podstawie zasadowości, którą wyznaczono poprzez miareczkowanie wody kwasem solnym wobec fenoloftaleiny (norma PN-EN ISO 9963-1:2001; w zakresie 0,4–20 mmol/l).

Wyniki analiz dla pobranych próbek zostały uzupełnione badaniami składu izotopowego siarki i tlenu w siarczianach. W celu strącenia osadu BaSO_4 niezbędnego do analiz, przefiltrowane próbki zakwaszono 1-molowym kwasem solnym, podgrzano do temperatury 70°C , a następnie dodano do nich 5–10 ml 10% wag. roztworu BaCl_2 . Po ponownym podgrzaniu, próbki odstawiono na 24 h w celu osadzenia się strąconego BaSO_4 . Otrzymany osad przefiltrowano przez filtr membranowy, przepłukano wodą destylowaną i wysuszono w temperaturze 70°C . Osady BaSO_4 ze wszystkich próbek dostarczono do Instytutu Nauk Geologicznych Polskiej Akademii Nauk w Warszawie, gdzie zostały przeprowadzone badania z wykorzystaniem analizatora elementarnego Thermo Flash EA 1112HT sprzężonego ze spektrometrem mas Thermo Delta V Advantage. Wyniki przedstawiono w postaci δ względem wzorca VSMOW (ang. *Vienna Standard Mean Ocean Water*) dla

Tab. 1. Granice oznaczalności analizowanych składników w wodach
Table 1. Detection limits of analyzed components in water samples

Chromatograf jonowy Metrohm 850 Professional IC <i>Ion chromatograph Metrohm 850 Professional IC</i>	Granica oznaczalności metody [mg/l] <i>Limit of detection [mg/L]</i>
SO_4^{2-}	0,01
Cl^-	0,02
Ca^{2+}	0,01
Mg^{2+}	0,01
Na^+	0,02
K^+	0,03
NO_3^-	0,01
Spektrometr Thermo Scientific SOLAAR M6 <i>Spectrometer Thermo Scientific SOLAAR M6</i>	Granica oznaczalności metody [mg/l] <i>Limit of detection [mg/L]</i>
Fe	0,005
Spektrofotometr HACH DR3900 <i>Spectrophotometer HACH DR3900</i>	Granica oznaczalności metody [mg/l] <i>Limit of detection [mg/L]</i>
Mn^{2+}	0,006
$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	0,01

izotopów tlenu oraz wzorca CDT (ang. *Canyon Diablo Troilite*) w przypadku siarki. Parametry $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ i $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ badano z dokładnością odpowiednio $\pm 0,5\%$ oraz $\pm 0,3\%$.

Dla celów modelowych zgromadzono również 122 archiwalne analizy chemiczne wód podziemnych dla południowo-zachodniej części GZWP Nr 330 Gliwice (z lat 1995–2015), pochodzące z archiwum Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej Uniwersytetu Śląskiego oraz Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji Sp. z o.o. w Gliwicach. Z kolei archiwalne dane dla wód powierzchniowych (rzeka Kłodnica) zostały udostępnione przez Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Katowicach. W pracach wykorzystano te analizy chemiczne, których błąd bilansu jonowego mieścił się w granicach 5%. Metody badań zastosowanych w analizach archiwalnych zestawiono w tabeli 2.

W celu identyfikacji zjawisk i reakcji odpowiedzialnych za formowanie się składu chemicznego wód podziemnych użyto programu do modelowania geochemicznego *The Geochemist's Workbench* 10.0.6 (GWB). Oprogramowanie umożliwiło obliczenie wskaźników nasycenia (SI) względem dwóch faz mineralnych: kalcytu i dolomitu. Ponadto, przeprowadzono symulacje hipotetycznie przyjętych procesów geochemicznych: rozpuszczania minerałów (gipsu i pirytu) oraz mieszania wód (metoda „modelowania wprost”). Wszystkie symulacje i obliczenia wykonano z wykorzystaniem domyślnej bazy danych termodynamicznych GWB (thermo.tdat).

Jako dane wejściowe do modelowania posłużyły wartości stężeń jonów z archiwalnych analiz składu chemicznego wód z lat 1991 (dla studni S8a) oraz 1995 (S7 oraz S2Cz). Ze względu na niekompletność archiwalnych analiz wód z Kłodnicy, w przypadku tej rzeki wykorzystano wyniki badań przeprowadzonych w 2016 r.

W przeprowadzonym modelowaniu geochemicznym przyjęto możliwość rozpuszczania minerałów w wodach o danym składzie chemicznym, w ilościach: 140 mg gipsu na 1 dm^3 wody ze studni S7, 65 mg gipsu na 1 dm^3 wody ze studni S8a oraz 23 mg pirytu na 1 dm^3 wody z otworu S8a. Podczas symulacji założono możliwość wytrącania innych minerałów, względem których roztwory będzie znajdować się w stanie przesylenia. W przypadku otworu S2Cz oraz Kłodnicy modelowanie mieszania się wód podziemnych z powierzchniowymi przeprowadzono w proporcji 20 : 1, którą ustalono na podstawie stężeń jonów chlorkowych.

Tab. 2. Metody badań w wykorzystanych analizach archiwalnych
Table 2. Analytical methods used in archival analyses

Badany parametr <i>Tested parameter</i>	Metoda badań <i>Test method</i>	Zakres analityczny [mg/l] <i>Analytical range [mg/L]</i>
HCO_3^-	PN-EN ISO 9963-1:2002	24,4–1220
SO_4^{2-}	PN ISO 9280:2002	1–800
Cl^-	PN-ISO 9297:1994	5–1000
Ca^{2+}	PN-ISO 6058:1999	2–1000
Mg^{2+}	PN-EN 7980:2002	1–100
Na^+	PN-EN ISO 11885:2009	1–10 000
K^+	PN-EN ISO 11885:2009	1–100
NO_3^-	PN-C-04576-08:1982	0,18–200

WYNIKI BADAŃ

Wody podziemne eksploatowane przez studnie omawianego ujęcia cechuje odczyn w zakresie 6,77–7,62 (tab. 3). Mineralizacja wahała się od 443,55 do 959,28 mg/dm³. Dominującymi jonami były wodorowęglany. Ich stężenia w badanych wodach wynosiły 259,25–341,60 mg/dm³. Pozostałe główne aniony, czyli siarczany i chlorki, występowały odpowiednio w stężeniach: 53,15–237,45 mg/dm³ oraz 5,22–166,39 mg/dm³. Spośród kationów podstawową rolę odgrywały jony wapnia, których stężenia w wodach podziemnych wynosiły od 69,62 do 167,91 mg/dm³. Pozostałe składniki, takie jak magnez, sód i potas, występowały zasadniczo w mniejszych stężeniach, odpowiednio: 18,21–39,63 mg/dm³, 5,44–106,72 mg/dm³ oraz 1,12–6,79 mg/dm³. Oprócz głównych jonów, badano zawartość składników podrzędnych, takich jak NO₃⁻, Mn²⁺, NH₄⁺ żelazo.

Ze względu na fakt, że wody powierzchniowe mogą oddziaływać na jakość wód podziemnych, pobrano i wykonano analizę składu chemicznego próbek z dwóch cieków – Kłodnicy oraz Kozłówki, w zakresie analogicznym jak w próbkach wód podziemnych (tab. 3). Odczyn wód z tych rzek wynosił odpowiednio 7,29 i 8,33. Widoczne różnice zaobserwowano w przypadku mineralizacji wód Kłodnicy i Kozłówki, która wynosiła odpowiednio 4595,33 i 495,21 mg/dm³.

W przypadku wód podziemnych, wartości $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ wahały się w przedziale od -0,77‰ (S10a) do 25,30‰ (S6b), natomiast dla $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ od 1,58‰ (S13) do 10,70‰ (S7; tab. 3). W wodach powierzchniowych wartości parametrów $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ i $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ wynosiły kolejno 17,39 i 5,62‰ dla Kłodnicy oraz 1,51 i 2,38‰ dla Kozłówki (tab. 3).

W trakcie badań modelowych przeprowadzono symulację rozpuszczania kilku faz mineralnych, które mogą brać udział w formowaniu się składu chemicznego wód podziemnych w południowo-zachodnim rejonie zbiornika.

Ze względu na fakt, że warstwy wodonośne są budowane przez skały węglanowe, przy użyciu programu GWB obliczone zostały wartości wskaźników nasycenia (SI) wód względem dwóch minerałów: kalcytu [CaCO₃] i dolomitu [CaMg(CO₃)₂]. W czasie prac przyjęto, że wody znajdują się w równowadze względem wyżej wymienionych minerałów, jeśli wartość SI wód mieści się w przedziale 0,0 ± 0,1 w przypadku kalcytu (Langmuir, 1971; Appelo, Postma, 2007) oraz 0,0 ± 0,2 w przypadku dolomitu (Plummer i in., 1990; Appelo, Postma, 2007). Wartości wskaźnika SI w odniesieniu, odpowiednio, do kalcytu i dolomitu zmieniają się od -0,58 i -1,53 w wodzie z otworu S2Cz do 0,22 i 0,08 w wodzie z otworu S13 (tab. 4).

Analizując dane archiwalne z kilku wybranych otworów studziennych (PWik Gliwice, niepublikowane), zaobserwowano pewien wzrost udziału jonów SO₄²⁻ oraz Ca²⁺ w ostatnich latach (ryc. 2). Na podstawie budowy geologicznej obszaru za najbardziej prawdopodobną przyczynę wyższych zawartości tych składników w wodach podziemnych przyjęto rozpuszczanie ewaporatów, takich jak gips występujący w miocenijskim nadkładzie. W związku z powyższym przeprowadzono symulację rozpuszczania gipsu przy zastosowaniu programu GWB, dla wód z dwóch otworów – studni S7 na zachodzie oraz S8a na wschodzie. W drugim z otworów, ze względu na uzyskane wyniki badań izotopowych sugerujących pochodzenie jonów SO₄²⁻ z utleniania siarczków (ryc. 3), dodatkowo przeprowadzono modelowanie rozpuszczania minerałów siarczkowych (pirytu FeS₂), występujących w formie rozproszonej w utworach triasowych.

Studnię S2Cz, zlokalizowaną na północnym obszarze badań, włączono do eksploatacji na przełomie roku 2013 i 2014. Od tego momentu obserwuje się znaczny spadek jakości ujmowanych wód. Objawia się to stosunkowo szybkim wzrostem koncentracji w ujmowanych wodach jonów takich jak Cl⁻ i Na⁺, a także jonów podrzędnych

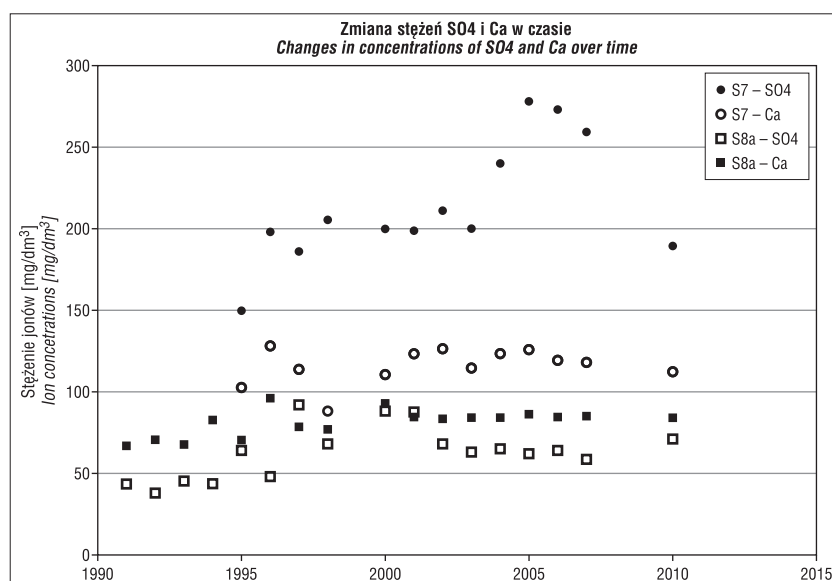
Tab. 3. Wyniki badań chemicznych i izotopowych wód podziemnych oraz powierzchniowych (kwiecień, 2016)

Table 3. Results of chemical and isotopic analyses of groundwater and surface water (April 2016)

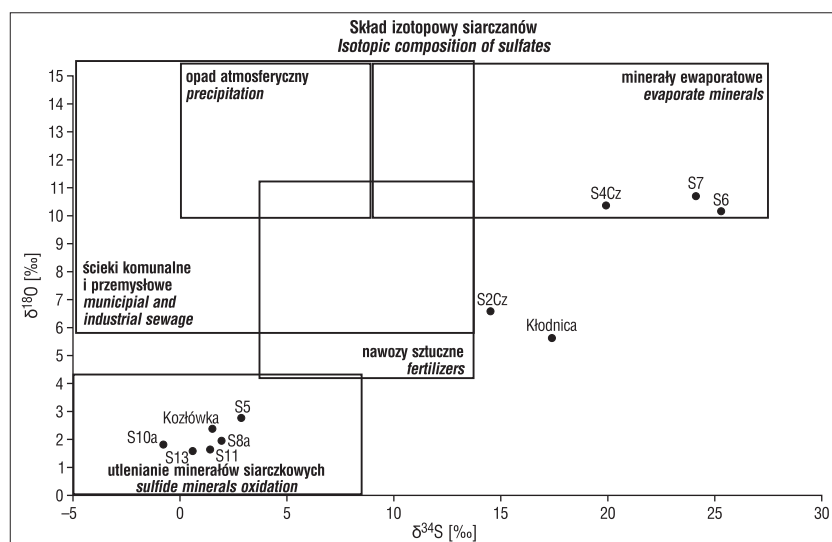
Parametr Parameter [mg/L]	Studnie Wells									Wody powierzchniowe Surface waters	
	Część zachodnia Western part			Część wschodnia Eastern part				Czechowice Czechowice area		Kłodnica	Kozłówka
	S7	S6b	S5	S11	S8a	S13	S10a	S2Cz	S4Cz		
HCO ₃ ⁻	280,60	259,25	341,60	259,25	292,80	298,90	262,30	329,40	285,75	366,00	183,00
SO ₄ ²⁻	237,45	110,14	158,95	73,57	68,60	91,50	53,15	165,83	59,82	614,63	110,77
Cl ⁻	5,22	14,88	74,58	28,25	26,89	35,33	21,56	166,39	7,25	1994,94	42,80
Ca ²⁺	124,47	82,50	167,91	87,45	86,83	92,06	77,82	137,01	69,62	193,97	91,23
Mg ²⁺	32,62	27,30	19,12	26,10	31,57	29,23	18,21	39,63	27,70	106,82	10,31
Na ⁺	8,72	10,76	33,67	8,98	9,33	13,88	6,92	106,72	5,44	1244,04	23,98
K ⁺	4,60	3,77	3,13	1,12	1,63	1,22	1,65	6,79	2,56	35,31	4,52
NO ₃ ⁻	1,44	0,85	1,99	22,09	13,89	3,38	0,91	3,03	1,16	20,74	26,95
Fe	0,528	0,367	0,526	<0,005	<0,005	<0,005	0,074	1,141	0,225	1,020	0,123
Mn ²⁺	0,187	0,183	0,153	0,096	0,106	<0,006	<0,006	0,218	<0,006	0,308	0,201
NH ₄ ⁺	0,284	0,245	0,258	0,103	0,052	0,077	0,258	0,864	0,129	2,735	0,245
Mineralizacja Mineralization	802,63	511,49	697,68	532,40	443,55	507,71	566,30	959,28	464,54	4595,33	495,21
pH	7,09	7,44	7,20	7,45	7,44	7,58	7,62	6,77	7,38	7,29	8,33
Eh [mV]	-33	-28	20	117	145	98	3	-39	-31	38	140
$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ [‰]	24,12	25,30	2,87	1,41	1,94	0,59	-0,77	14,52	19,92	17,39	1,51
$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ [‰]	10,70	10,16	2,77	1,64	1,95	1,58	1,81	6,58	10,37	5,62	2,38

Tab. 4. Wskaźniki nasycenia SI badanych wód względem kalcytu i dolomitu
Table 4. Saturation indices of examined waters with respect to calcite and dolomite

Próbka wody Water sample		Wskaźnik nasycenia SI Saturation index SI	
		Względem kalcytu With respect to calcite	Względem dolomitu With respect to dolomite
Studnie zachodnie Western wells	S7	-0,16	-0,74
	S6b	-0,013	-0,34
	S5	0,071	-0,67
Studnie wschodnie Eastern wells	S11	0,01	-0,37
	S8a	0,05	-0,19
	S13	0,22	0,08
Studnie w Czechowicach Wells in Czechowice area	S2Cz	-0,59	-1,54
	S4Cz	-0,07	-0,36



Ryc. 2. Zmiana stężeń jonów siarczanowych oraz wapnia w wodach podziemnych w czasie
Fig. 2. Changes in concentrations of sulfates and calcium in groundwater over time



Ryc. 3. Wyniki badań izotopowych wraz z zakresami wartości $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ i $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ charakterystycznych dla różnych źródeł siarczanów (na podst. Jakóbczyk-Karpierz, 2014)

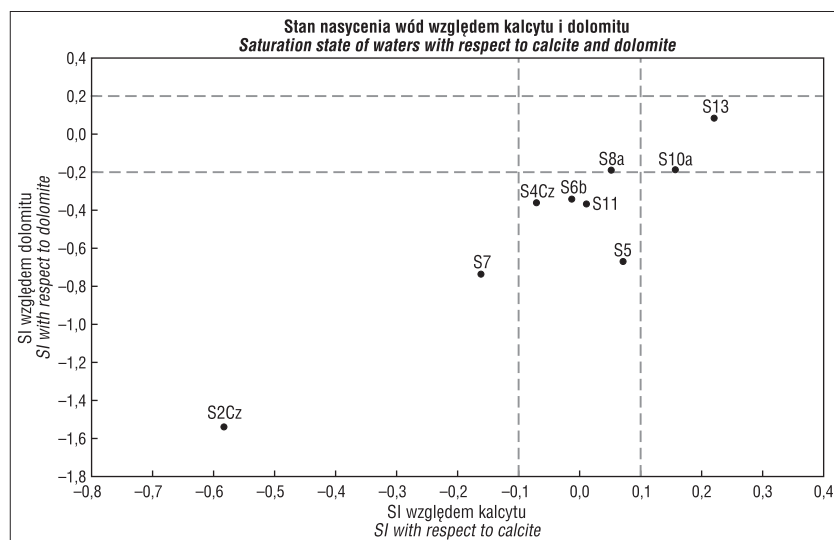
Fig. 3. Results of isotopic investigation along with ranges of $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ values characteristic of different sources of sulfates (based on Jakóbczyk-Karpierz, 2014)

(m.in. żelaza i jonów amonowych). Ze względu na dużą wydajność studni (a co za tym idzie – rozległy lej depresji) oraz niewielką odległość otworu od zanieczyszczonej rzeki Kłodnicy (ok. 2 km), założono, że jest możliwy negatywny wpływ ciekłego na skład chemiczny wód podziemnych. W celu ilościowej oceny efektów tego procesu wykonano obliczenia mieszania wody powierzchniowej z rzeki Kłodnicy z wodą podziemną z otworu S2Cz. W związku z tym, że archiwalne analizy wód z Kłodnicy nie obejmowały badań HCO_3 , Na i K, jako danych wejściowych użyto wyników archiwalnych analiz chemicznych wody dla studni S2Cz oraz najnowszych analiz składu chemicznego wody rzecznej.

DYSKUSJA I WNIOSKI

Wyniki analiz składu chemicznego wód podziemnych wskazują na zróżnicowanie przestrzenne składu chemicznego wód, przejawiające się większą mineralizacją ogólną oraz koncentracją poszczególnych składników w wodach głównie w zachodniej części obszaru, to jest w miejscach występowania utworów węglanowych pod nakładem neogenu. Największą mineralizacją charakteryzuje się woda z otworu S2Cz, w północnej dzielnicy Gliwic (Czechowicach), zaś zlokalizowana w sąsiedztwie studnia S4Cz eksploatuje wody o najniższej mineralizacji. Wspomniane otwory charakteryzują się zbliżoną głębokością, litologią oraz zagospodarowaniem przestrzennym na powierzchni terenu. Warto zaznaczyć, że obie studnie eksploatują wody z różną wydajnością (S2Cz = 157 m³/h, S4Cz = 75 m³/h), co najprawdopodobniej przekłada się na różny zasięg lejów depresji. Wpływa to zarówno na zróżnicowaną intensywność procesów zachodzących w ośrodku hydrogeologicznym, jak i dopływ zanieczyszczeń z sąsiednich obszarów.

Nieciągłe występowanie nieprzepuszczalnego nakładu w postaci utworów micenkich oraz różnice w zagospodarowaniu przestrzennym determinują reakcje chemiczne i pośrednio wpływają na zróżnicowanie składu chemicznego wód w poszczególnych częściach badanego obszaru. Przypuszczenia te potwierdzają wyniki badań izotopowych. W przypadku wód podziemnych, niskie wartości $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ i $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ wskazują, iż jony siarczanowe w wodach eksploatowanych na wschód od rynn erozyjnej (czyli w obszarze, gdzie nie obserwuje się warstw mioceńskich) pochodzą głównie z utleniania minerałów siarczkowych.



Ryc. 4. Wskaźniki nasycenia SI obliczone z wykorzystaniem programu GWB
Fig. 4. Saturation indices SI calculated using the GWB program

Natomiast na zachodzie i północnym-zachodzie uzyskane wyniki obu wspomnianych parametrów ($\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ i $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$) przekraczają 10‰ (ryc. 3), co odpowiada siarczanom pochodzącym przede wszystkim z rozpuszczania skał ewaporatowych (Claypool i in., 1980; Cortecchi i in., 1981). Jediną studnią, z której wody cechowały się pośrednimi wartościami $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ i $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$, odpowiadającymi antropogenicznym źródłom jonów SO_4^{2-} , jest otwór S2Cz. Warto także zwrócić uwagę na wyniki badań izotopowych dla próbki ze studni S5. Jest to jedyna spośród zlokalizowanych na zachodzie studni, z której wody zawierają jony siarczanowe powstałe na skutek reakcji utleniania siarczków. Otwór ten znajduje się w zasięgu okna hydrogeologicznego, gdzie w profilu litologicznym nie występują mioceńskie ily zawierające minerały ewaporatowe. Ponadto, w analizach chemicznych potencjał utleniająco-redukcyjny dla wód z tej studni, w odróżnieniu od pozostałych otworów na zachodzie, charakteryzował się wartością dodatnią (tab. 3), wskazującą na występowanie warunków przejściowych do utleniających.

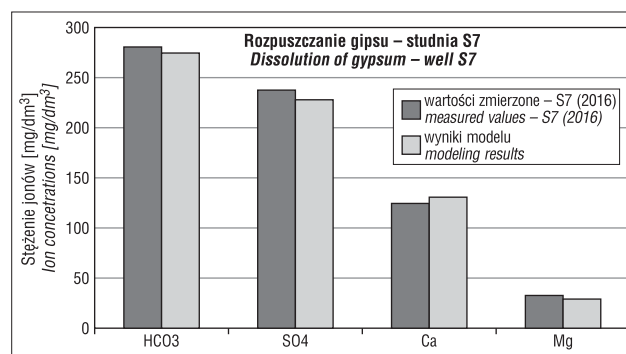
Istotne różnice w wynikach analiz izotopowych są widoczne w przypadku badanych cieków powierzchniowych. Wartości $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ i $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ dla siarczanów z wód Kłodnicy nie mieszczą się w żadnym z zakresów dla charakterystycznych źródeł pochodzenia tego składnika (ryc. 3). Jednakże wysokie stężenia jonów siarczanowych są rezultatem zrzutów ścieków różnego pochodzenia oraz wód kopalnianych do tej rzeki, zaś w przypadku wód z Kozłówki źródłem siarczanów jest prawdopodobnie zachodzący w strefach przypowierzchniowych proces utleniania siarczków, które następnie przedostają się do wód rzecznych.

Decydujący wpływ na skład chemiczny wód kompleksu wodonośnego serii węglanowej triasu mają minerały węglanowe budujące skały badanego zbiornika. Większość zbadanych próbek wód charakteryzuje się stanem nasycenia względem kalcytu oraz stanem niedosycenia względem dolomitu (ryc. 4). Prawdopodobnie proces rozpuszczania drugiego z wymienionych minerałów ma mniejszy udział w formowaniu się składu chemicznego wód.

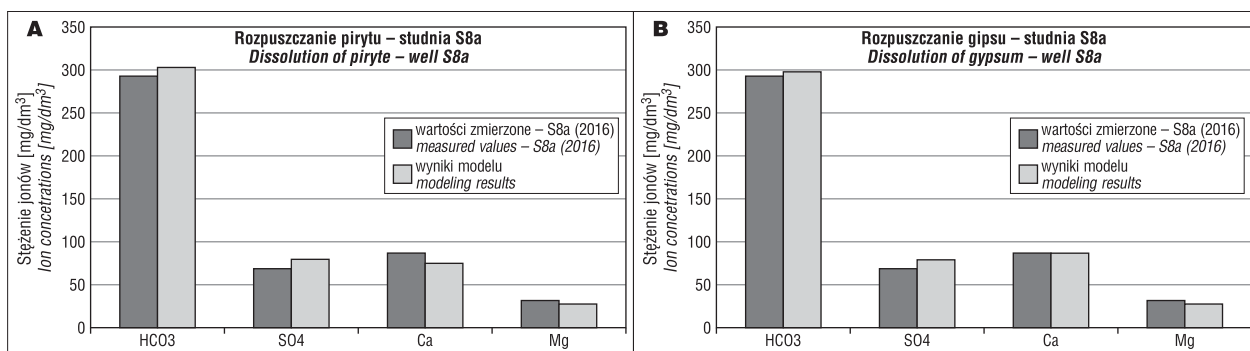
Wyniki modelowania geochemicznego sugerują wpływ rozpuszczania wkładek anhydrytu i gipsu wystę-

pujących wśród mioceńskich iłłów na kształtowanie się składu chemicznego wód w triasowym zbiorniku w rejonie studni S7. Obliczone przez program wartości stężeń jonów siarczanowych i wapnia są bowiem zbliżone do wyników analiz chemicznych z roku 2016 (ryc. 5). O ile w zachodniej części podwyższone stężenia tych składników łatwo wytłumaczyć obecnością ewaporatów i ich rozpuszczaniem, o tyle w części wschodniej zastanawiający jest wzrost tych jonów w sytuacji braku występowania minerałów ewaporatowych. Ponadto, warto zwrócić uwagę na wyższe ilości jonów azotanowych w wodach studni na wschodzie w porównaniu z próbkami pobranymi z pozostałych rejonów ujęcia. Składnik ten może pełnić rolę utleniacza w reakcji utleniania pirytu i innych minerałów siarczkowych, przyczyniając się

do zwiększenia zawartości SO_4^{2-} w wodach podziemnych (Appelo, Postma, 2007). Zachodzenie reakcji utleniania tego rodzaju faz mineralnych wykazały badania składu izotopowego siarczanów, jednak w trakcie modelowania geochemicznego, biorąc pod uwagę tylko i wyłącznie ten proces, nie sposób jest określić źródło jonów wapniowych. Po wykonaniu modelowania geochemicznego na przykładzie studni S8a dla rozpuszczania dwóch minerałów – pirytu (ryc. 6A) i gipsu (ryc. 6B) – większą zgodność stężeń obliczonych przez program GWB z wynikami analiz chemicznych obserwuje się w przypadku rozpuszczania gipsu. W rejonie studni S8a skały węglanowe nie są przykryte mioceńskim nadkładem, dlatego przypuszcza się, że rozpuszczanym minerałem jest tutaj gips wytrącony wskutek zwiększonej wydajności i znacznego obniżenia zwierciadła w drugiej połowie XX w. W latach 90. zwierciadło w tym otworze było położone o 25–30 m niżej niż obecnie. W wyniku osuszenia dużej miąższości utworów triasowych było możliwe utlenienie pirytu, co w środowisku węglanowym skutkuje wytrąceniem wtórnego gipsu. Stopniowy wznios zwierciadła mógł sprawić, że wytrącony minerał ulegał rozpuszczaniu, dostarczając do wód dodatkowego ładunku jonów Ca^{2+} . W skład wtórnego gipsu wchodziły prawdopodobnie jony SO_4^{2-} pochodzące z utleniania siarczków, dlatego też skład izotopowy siarki we



Ryc. 5. Porównanie obliczeń modelowych z wynikami analizy chemicznej wody ze studni S7
Fig. 5. Comparison of modeling to results of chemical analysis of water from well S7



Ryc. 6. Porównanie obliczeń modelowych z wynikami analizy chemicznej wody ze studni S8a. **A** – symulacja rozpuszczania pirytu; **B** – symulacja rozpuszczania gipsu

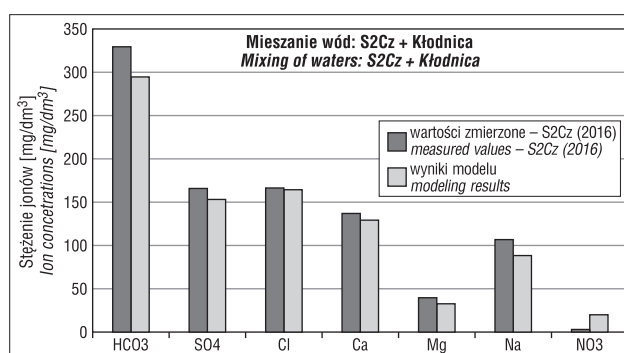
Fig. 6. Comparison of modeling to results of chemical analysis of water from well S8a. **A** – simulation of pyrite dissolution; **B** – simulation of gypsum dissolution

wtórny gipsie będzie podobny do składu izotopowego w mineralie pierwotnym (w pirycie).

Jak wspomniano wcześniej, wyniki badań izotopowych sugerują negatywny wpływ działalności człowieka na jakość pobieranych wód z otworu S2Cz. Zwiększona w ostatnich latach wydajność studni skutkuje rozległym lejem depresji, który mógłby objąć strefę wpływu wód infiltrujących z Kłodnicy. O jej wysokim stopniu zanieczyszczenia świadczą wyniki badań laboratoryjnych i izotopowych.

Należy też zaznaczyć, że zarówno w przypadku Kłodnicy, jak i studni S2Cz zaobserwowano wysokie zawartości jonów chlorkowych i sodu, podczas gdy w wodach z pozostałych studni składniki te występowały raczej w niewielkich ilościach. Sytuacja wygląda podobnie w przypadku mineralizacji. Wysokie stężenia substancji rozpuszczonych w wodach pobieranych przez studnie zlokalizowanych stosunkowo blisko koryta Kłodnicy obserwowano już w latach 80. ubiegłego wieku (Rózkowski, 1985). Dotyczyło to nie tylko wód piętra czwartorzędowego, ale także wód zbiornika triasowego. Ponadto, w rejonie Łabęd, ok. 2 km odcinek wspomnianej rzeki przepływa w zasięgu okna hydrogeologicznego, gdzie izolacja kompleksu skał węglanowych w postaci mioceńskich ilów nie występuje (ryc. 1). Dodatkowo niedaleko miejsca, gdzie koryta Kłodnicy zaczyna przebiegać równolegle do Kanału Gliwickiego, jest zlokalizowana niewielka wychodnia skał triasowych. W tej sytuacji, infiltrujące wody powierzchniowe wraz z zanieczyszczeniami mogą docierać do głębszych poziomów wodonośnych, zaś wywołane eksploatacją wód podziemnych rozległe obniżenia zwierciadła i zwiększone spadki hydrauliczne mogą wpłynąć na migrację i rozprzestrzenienie zanieczyszczeń.

Na podstawie porównania wartości stężeń z analiz chemicznych z obliczeniami modelowymi z symulacji mieszania wód podziemnych (ze studni S2Cz) z wodami powierzchniowymi (z rzeki Kłodnicy) można wnioskować, że wpływ wspomnianego cieku na jakość wód triasowego zbiornika jest bardzo prawdopodobny. Nieznaczne różnice w zestawionych wynikach są widoczne tylko w koncentracjach takich składników jak HCO₃⁻ i NO₃⁻ (ryc. 7). Wyższe ilości jonów wodorowęglanowych oraz niższe ilości jonów azotanowych zbadane w wodach podziemnych w 2016 r. w porównaniu do wyników modelu mogą świadczyć o obecności innego procesu, który nie został uwzględniony podczas modelowania mieszania się wód. Procesem modyfikującym skład chemiczny wód podziemnych mogłaby



Ryc. 7. Porównanie obliczeń modelowych z wynikami analizy chemicznej wody ze studni S2Cz

Fig. 7. Comparison of modeling to results of chemical analysis of water from well S2Cz

być tzw. denitryfikacja. Reakcja redukcji azotanów przy udziale związków organicznych pochodzących z wód Kłodnicy (OWO = 17,7 mg/dm³, dane z analiz archiwalnych), oprócz spadku zawartości jonów NO₃⁻ mogłaby przyczynić się też do zwiększonych koncentracji jonów HCO₃⁻, co obserwuje się w wykonanych analizach chemicznych.

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania laboratoryjne, izotopowe oraz modelowe pozwoliły na określenie aktualnego składu chemicznego wód podziemnych w południowo-zachodniej części zbiornika GZWP Nr 330 Gliwice oraz identyfikację procesów i zjawisk odpowiedzialnych za formowanie się chemizmu wód. Analizy uwiarykowały przestrzenne zróżnicowanie składu chemicznego w zasięgu całego obszaru ujęcia Gliwice-Łabędy, co przejawia się na ogół wyższą zawartością poszczególnych jonów oraz sumą składników rozpuszczonych w wodach w zachodniej części obszaru. Wyniki wykonanych badań składu chemicznego, wraz ze zgromadzonymi danymi archiwalnymi, posłużyły do wykonania symulacji procesów geochemicznych z zastosowaniem modelowania geochemicznego. Wyboru modelowanych reakcji dla wód z kilku wybranych studni dokonano na podstawie przesłanek natury litologicznej i hydrogeologicznej, a także interpretacji danych z analiz chemicznych i izotopowych.

Połączenie modelowania geochemicznego z badaniami izotopowymi ułatwiło identyfikację procesów odpowie-

działalnych za kształtowanie się składu chemicznego wód podziemnych: rozpuszczanie minerałów oraz mieszanie się wód. Ważną rolę odgrywają tutaj zarówno fazy mineralne budujące skały zbiornikowe (kalcyt, dolomit, wraz z rozproszonymi minerałami siarczkowymi), jak i te występujące w nadkładzie (gips i anhydryt). Istotne znaczenie mają też zmiany w położeniu zwierciadła wód spowodowane zwiększeniem i zmniejszeniem poboru lub też włączeniem i wyłączeniem studni z eksploatacji. Takie modyfikacje mogą wpłynąć na intensywność zachodzących już procesów, jednak dodatkowym efektem może być również wzmożona infiltracja wód z warstw wyżej ległych i cieków powierzchniowych. Tak jak w przypadku studni S2Cz, gdzie jakość wód po włączeniu studni do ujęcia pogarsza się z roku na rok, zmiany w układzie hydrodynamicznym mogą prowadzić do mieszania się wód będących pod wpływem antropopresji ze stosunkowo czystymi wodami głębszych poziomów, oddziałując negatywnie na skład chemiczny wód podziemnych eksploatowanych dla celów pitnych.

Autorzy składają podziękowania trzem anonimowym Recenzentom, których uwagi przyczyniły się do poprawy artykułu. Podziękowania kierowane są również do Pana mgr. Jacka Wróbla za pomoc w trakcie prac terenowych, jak również do Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji Sp. z o.o. w Gliwicach oraz Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska w Katowicach za udostępnienie danych archiwalnych.

LITERATURA

- APPELO C.A.J., POSTMA D. 2007 – Geochemistry, groundwater and pollution, 2nd edition. A.A. Balkema Publishers, Amsterdam.
- CARUCCI V., PETITTA M., ARAVENA R. 2012 – Interaction between shallow and deep aquifers in the Tivoli Plain (central Italy) enhanced by groundwater extraction: A multi-isotope approach and geochemical modeling. *Appl. Geochem.*, 27: 266–280.
- CHMURA A., WANTUCH A. 2009 – Gliwice. [W:] Nowicki Z. (red.), Wody podziemne miast Polski. Miasta powyżej 50 000 mieszkańców. Państw. Inst. Geol., 111–127.
- CLAYPOOL G.E., HOLSER W.T., KAPLAN I.R., SAKAI H., ZAK I. 1980 – The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chem. Geol.*, 28: 199–260.
- CORTECCI G., REYES E., BERTI G., CASATI P. 1981 – Sulfur and oxygen isotopes in Italian marine sulfates of Permian and Triassic ages. *Chem. Geol.*, 34: 65–79.
- DRZEWICKI W., CIĘŻKA M., JEZERSKI P., JĘDRYSEK M.O. 2015 – Variability of sulfur speciation in sediments from Sulejów, Turawa and Siemianówka dam reservoirs (Poland). *De Gruyter* 7: 174–192.
- JAKÓBCZYK S., KOWALCZYK A. 2011 – Zastosowanie modelowania geochemicznego do oceny warunków kształtowania się składu chemicznego wód podziemnych w rejonie ujęcia Gliwice Łabędy. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 445: 217–226.
- JAKÓBCZYK-KARPIERZ S. 2014 – Formowanie się składu chemicznego wód podziemnych w węglanowym kompleksie wodonośnym triasu gliwickiego, Polska. Pr. dokt., arch. KHGI Wydz. Nauk o Ziemi UŚI.
- JAKÓBCZYK-KARPIERZ S., SITEK S., JAKOBSSEN R., KOWALCZYK A. 2017 – Geochemical and isotopic study to determine sources and processes affecting nitrate and sulphate in groundwater influenced by intensive human activity – carbonate aquifer Gliwice (southern Poland). *Appl. Geochem.*, 76: 168–181.
- KOWALCZYK A. 2003 – Formowanie się zasobów wód podziemnych w utworach węglanowych triasu śląsko-krakowskiego w warunkach antropopresji. *Wyd. UŚI*, Katowice.
- KOWALCZYK A. 2013 – Wpływ terenów miejsko-przemysłowych na zasoby i eksploatację wód podziemnych na przykładach miast Tarnowskie Góry i Tarnów. Raport końcowy z realizacji projektu badawczego własnego. *Arch. KHGI Wydz. Nauk o Ziemi UŚI*.
- KROPKA J. 1997 – Poziomy wodonośne triasu – GZWP Gliwice. [W:] Rózkowski A., Chmura A., Siemiński A. (red.), Użytkowe wody podziemne Górnośląskiego Zagłębia Węglowego i jego obrzeżenia. *Pr. Państw. Inst. Geol.*, 159: 38–40.
- LANGMUIR D. 1971 – The geochemistry of some carbonate ground waters in central Pennsylvania. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 35: 1023–1045.
- LEDERMA-RUIZ R., PASTOR-N-ZAPATA E., PARRA R., HARTER T., MAHLKNECHT J. 2015 – Investigation of the geochemical evolution of groundwater under agricultural land: A case study in northeastern Mexico. *J. Hydrol.*, 521: 410–423.
- MA R., WANG Y., SUN Z., ZHENG C., MA T., PROMMER H. 2011 – Geochemical evolution of groundwater in carbonate aquifers in Taiyuan, northern China. *Appl. Geochem.*, 26: 884–897.
- 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.
- PN-EN ISO 9963-1:2001 – Jakość wody – Oznaczanie zasadowości – Część 1: Oznaczanie zasadowości ogólnej i zasadowości wobec fenoloftaleiny.
- PN-EN ISO 7980:2002 – Jakość wody – Oznaczanie wapnia i magnezu – Metoda atomowej spektrometrii absorpcyjnej.
- PN-ISO 9280:2002 – Jakość wody – Oznaczanie siarczanów (VI) – Metoda grawimetryczna z chlorkiem baru.
- PN-ISO 9297:1994 – Jakość wody – Oznaczanie chlorków – Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (Metoda Mohra).
- PN-ISO 6058:1999 – Jakość wody – Oznaczanie zawartości wapnia – Metoda miareczkowa z EDTA.
- PN-EN ISO 11885:2009 – Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES).
- PN-C-04576-08:1982 – Woda i ścieki – Badania zawartości związków azotu – Oznaczanie azotu azotanowego metodą kolorymetryczną z salicylanem sodowym
- RÓZKOWSKI A. 1973 – Warunki krążenia wód w szczelinowo-krasowych utworach wapienia muszlowego obszaru śląsko-krakowskiego, [W:] Prace hydrogeologiczne – seria specjalna. *Inst. Geol.*, 4: 50–62.
- RÓZKOWSKI A. 1985 – Aktualizacja zasobów wodnych studni WPKiW w Gliwicach wraz z oceną perspektywy eksploatacji do roku 2000 oraz wskazania możliwości ujęcia wód z utworów czwartorzędowych. *Naczelna Organizacja Techniczna*. Katowice.
- VERBOVŠEK T., KANDUČ T. 2016 – Isotope Geochemistry of Groundwater from Fractured Dolomite Aquifers in Central Slovenia. *Aquatic Geochem.*, 22: 131–151.
- www.gwb.com
- ZANG H., ZHENG X., JIA Z., CHEN J., QIN Z. 2015 – The impact of hydrogeochemical processes on karst groundwater quality in arid and semiarid area: a case study in the Liulin spring area, north China. *Arab. J. Geosci.*, 8: 6507–6519.
- ZHANG D., LI X., ZHAO Z., LIU C. 2015 – Using dual isotopic data to track the sources and behaviors of dissolved sulfate in the western North China Plain. *Appl. Geochem.*, 52: 43–56.

Archiwalne analizy składu chemicznego wód podziemnych dla ujęcia Gliwice-Łabędy, z lat 1991-2015 - Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji Sp.z.o.o. w Gliwicach (PWik Gliwice)."

Praca wpłynęła do redakcji 8.03.2018 r.
Akceptowano do druku 6.08.2018 r.