

szczawy, formy migracji, modelowanie hydrogeochemiczne

Beata WIKTOROWICZ*

FORMY MIGRACJI ROZPUSZCZONYCH MAKROSKŁADNIKÓW SZCZAW ZIEMI KŁODZKIEJ

Praca przedstawia wyniki obliczeń form migracji rozpuszczonych makroskładników szczaw Ziemi Kłodzkiej. Ustalony model hydrogeochemiczny wykazał możliwości formowania się bardziej złożonych ugrupowań. Stwierdzono, że wśród rozpuszczonych składników szczaw występują równocześnie proste jony Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Cl^- , Na^+ , Cl^- , Mn^{2+} oraz jony złożone tworzące związki kompleksowe głównie z wodorowęglanami, węglanami i siarczanami. Czynnikiem sprzyjającym tworzeniu różnych form migracji szczaw Ziemi Kłodzkiej są: odczyn pH środowiska wód, mineralizacja i stężenie pozostałych jonów oraz stężenie CO_2 . Modelowanie hydrogeochemiczne wykonano przy użyciu programu komputerowego WATEQ4F.

1. WSTĘP

Rozpuszczone składniki wód podziemnych migrują w różnych formach (specjacjach). W tradycyjnych analizach chemicznych podawane są oznaczenia dla jednej, najczęściej występującej, postaci danego pierwiastka. Przedstawienie składu chemicznego wód, uwzględniającego wszystkie formy migracji rozpuszczonych składników, jest szczególnie ważne ze względu na możliwości poznania ich rzeczywistego składu.

Przedmiotem niniejszej pracy są wyniki obliczeń form migracji makroskładników rozpuszczonych szczaw Ziemi Kłodzkiej, będących częścią rozważań dotyczących oceny stanu równowagi hydrogeochemicznej w tych wodach [12, 13]. Uzyskane informacje o rozkładzie specjacji są szczególnie ważne dla wód wykorzystywanych do celów leczniczych, ponieważ poszczególne indywidua danego pierwiastka różnią się własnościami fizykochemicznymi i działaniem farmakologicznym.

Szczawy są szczególnym rodzajem wód podziemnych, które charakteryzują się podwyższoną ilością rozpuszczonego CO_2 . Są cenną kopaliną, której eksploatacja

* Politechnika Wrocławska, Instytut Górnictwa, pl. Teatralny 2, 50-051 Wrocław

podlega prawu geologicznemu i górnictwu. Liczne wypływy tych wód występują w rejonie Ziemi Kłodzkiej (Sudety), gdzie stanowią bazę rozwoju lecznictwa uzdrowiskowego.

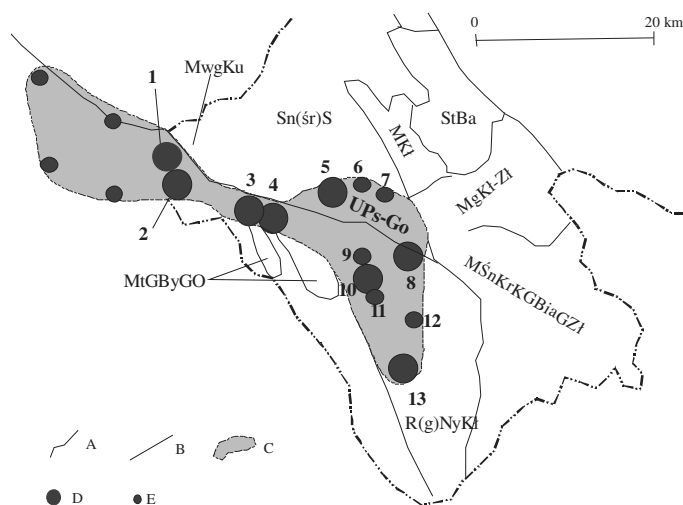
Analiza specjacyjna przeprowadzona została przy użyciu programu WATEQ4F [1], w której materiał podstawowy stanowiły archiwalne analizy chemiczne wód wykonane dla eksploatowanych ujęć szczaw Ziemi Kłodzkiej. W polskiej literaturze zastosowanie wymienionego programu można znaleźć w [3, 10, 11]. Problematykę hydrogeochemiczną szczaw Ziemi Kłodzkiej omawiały prace [2, 4, 6, 7, 8].

2. WARUNKI KRAŻENIA SZCZAW

Szczawy występują na Ziemi Kłodzkiej w obrębie trzech podstawowych struktur geologicznych (rys. 1). W jednostce metamorfiku Gór Bystrzyckich i Orlickich środowisko skalne wód podziemnych tworzy kompleks zróżnicowanych łupków łyszczykowych, kwarcytowych, biotytowych, chlorytowych oraz gnejsów z soczewkami kwarcu, wapieni krystalicznych i łupków amfibolowych. Znanych jest tu sześć wystąpień szczaw, w: Dusznikach Zdroju, Długopolu Zdroju, Szczawinie, Bobrownikach Starych, Nowej Łomnicy i Nowej Bystrzycy. Reprezentują one pod względem chemicznym typ wód $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ (tab. 1). Ich mineralizacja zawiera się w przedziale od 0,5 do 2,7 g/dm³. Charakteryzują się dużą zawartością rozpuszczonego dwutlenku węgla oraz żelaza. Dodatkową uwagę zwraca podwyższona temperatura wód ujęć dusznickich (Pieniawa Chopina – 19,2°C; GT-1 – 35,8°C).

Centralną część obszaru Ziemi Kłodzkiej stanowi jednostka rowu górnej Nysy Kłodzkiej i południowo-wschodni kraniec niecki śródsudeckiej, którą wypełniają skały osadowe górnej kredy. Struktura zbudowana jest z występujących naprzemianlegle facji piaszczystej i marglisto-wapiennej. Szczawy występują tu w czterech miejscowościach: Polanicy Zdroju, Gorzanowie, Szalejewie Górnym i Starym Wielisławiu Dolnym. Wszystkie wody charakteryzują się typem chemicznym $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na}$. Mineralizacja kształtuje się od 0,4 do 2,7 g/dm³, a wypływy osiągają maksymalną temperaturę 14,4°C.

Trzecią strukturą związaną z wystąpieniami szczaw na Ziemi Kłodzkiej jest synklina Kudowy. Podłoże jednostki tworzą metamorficzne łupki i fylity, na których osadzone zostały niewielkiej miąższości skały karbonu i permu oraz osady górnej kredy. Szczawy Kudowy Zdroju i Jeleniowa reprezentują typ chemiczny wód $\text{HCO}_3\text{-Na-Ca}$. Mineralizacja wód wynosi 1,3–6,0 g/dm³, a temperatura od 8 do 15,5°C.



Rys. 1. Wystąpienia szcaw i wód kwasowęglowych Ziemi Kłodzkiej na tle głównych jednostek geologicznych Sudetów: A – granice jednostek geologicznych: MtGByGO – metamorfik Gór Bystrzyckich i Orlickich, MwgKu – intruzja granitoidowa Kudowy, R(g)NyKł – rów górnej Nisy Kłodzkiej, Sn(śr)S – synklinorium śródsudeckie, StBa – struktura Bardzka, MKł – metamorfik Kłodzki, MŚnKrKGBiaGZł – metamorfik śnieżnicki, Krowiarek, Gór Bialskich i Gór Żłoty; MKł-Zł – intruzja kłodzko-żłostocka; B – uskoki: UPS-G – uskoki Pstrążna-Gorzanów; C – obszar występowania szcaw; D – szcawy uznane za lecznicze: 1 – Kudowa Zdrój, 2 – Jeleniów, 3 – Duszniki Zdrój, 4 – Bobrowniki Stare, 5 – Polanica Zdrój, 8 – Gorzanów, 10 – Szczawina, 13 – Długopole Zdrój; E – inne szcawy: 6 – Szalejów Górny, 7 – Stary Wielisław Dolny, 9 – Nowa Łomnica, 11 – Nowa Bystrzyca, 12 – Bystrzyca Kłodzka

Fig. 1. Occurrence of acidulous waters in Kłodzko area on the background of the geological scheme

Tabela 1. Ogólna charakterystyka szcaw Ziemi Kłodzkiej
Table 1. Characteristics of acidulous springs in the Kłodzko area

Jednostka geologiczna	Litologia i wiek skał strefy wypływu	Mineralizacja	CO ₂	Typ wody	Temperatura	pH
		g/dm ³	mg/dm ³		°C	
Rów górnej Nisy Kłodzkiej i SE części niecki śródsudeckiej	piaskowce, margle górnej kredy	0,2–2,7	59–2870	HCO ₃ -Ca-Na	7,8–14,4	5,9–7,7
Metamorfik Gór Bystrzyckich i Orlickich	łupki łyszczykowe, paragnejsy prekambry?	0,2–2,7	900–2780	HCO ₃ -Ca-Mg	5,5–35,8	5,2–6,9
Synklina Kudowy	piaskowce, margle górnej kredy	1,1–6,0	590–3190	HCO ₃ -Na-Ca	8–15,5	5,4–7,3

3. FORMY MIGRACYJNE SZCZAW

Przy pomocy programu WATEQ4F [1], przeprowadzone zostało modelowanie geochemiczne, które wykonano w oparciu o dane o stężeniach analitycznych składników szczaw, wartości temperatury i pH wypływów. W toku obliczeń ustalono „model wody” zawierający możliwości tworzenia się bardziej złożonych ugrupowań jonowych niż jest to podawane w tradycyjnych analizach.

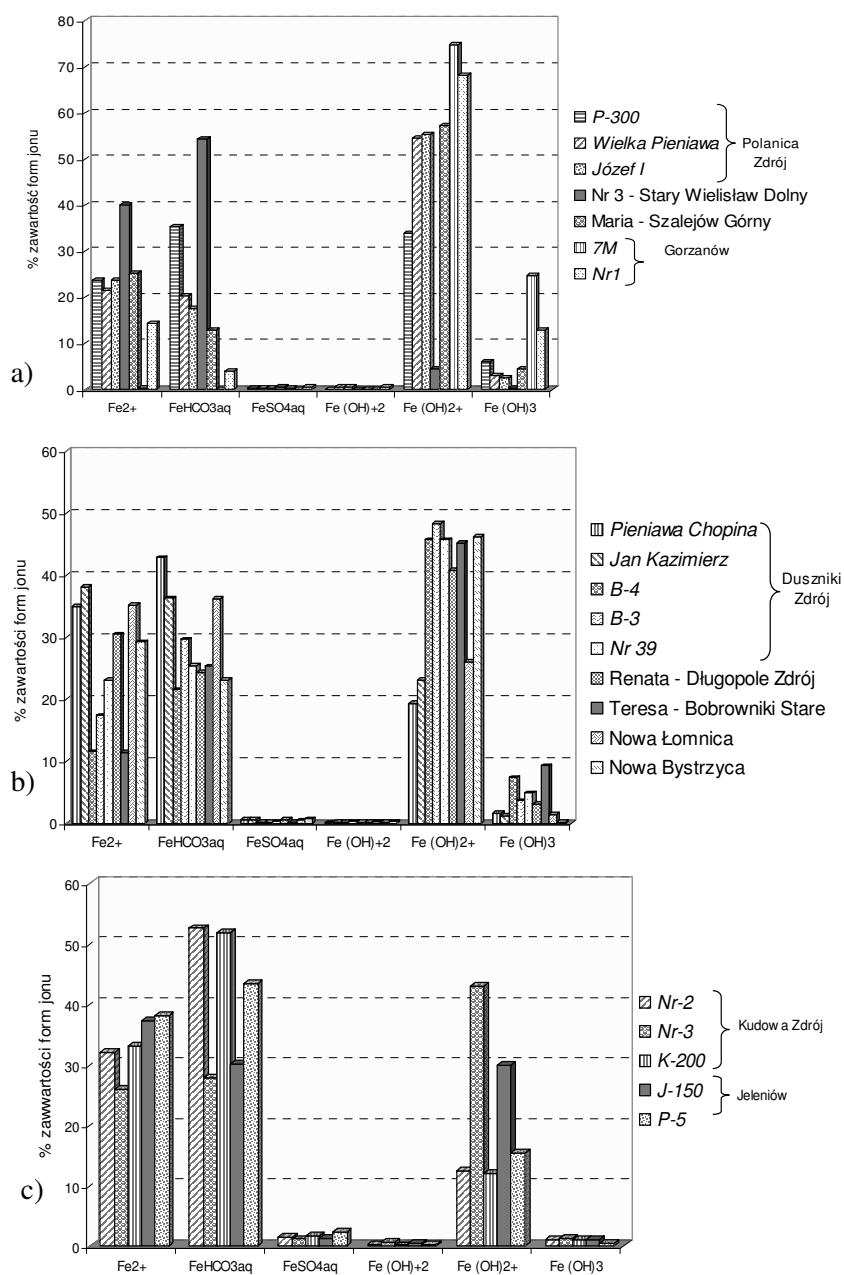
Analiza specjacyjna wykazała, że wśród rozpuszczonych składników szczaw Ziemi Kłodzkiej obserwuje się występowanie zarówno prostych form jonowych, jak i form złożonych.

Głównymi anionami w składzie chemicznym badanych wód są jony wodorowęglanowe. Analiza specjacji wykazała, że składnik ten migruje w badanych szczawach w dwóch podstawowych formach. Przeważającą część (do 90%) stanowią tworzące się akwajony $H_2(CO_3)_{aq}$, reprezentujące zhydratowaną postać. Drugą postacią jest podstawowy anion HCO_3^- (do 66,5%). Czynnikiem sprzyjającym tworzeniu się dwóch równorzędnych form migracji badanego jonu jest odczyn pH środowiska wód, co wynika z zależności równowagi dwutlenku węgla związanego [5].

Do najbardziej rozpowszechnionych kationów badanych roztworów należy wapń i magnez. Pierwiastki te migrują głównie w postaci prostych jonów, jako Ca^{2+} i Mg^{2+} o udziale w każdym przypadku wynoszącym przeważnie ponad 88%. Pozostałą część (2,0–16,0%) stanowią formy związków z węglanami ($Ca(HCO_3)^+$, $Mg(HCO_3)^+$). Obserwuje się również niewielkie ilości (do 6,0%) utworzonych kompleksów z siarczanami.

Ustalono, że jony potasu i sodu występują prawie wyłącznie w postaci prostych jonów K^+ i Na^+ osiągających zawartość od 98,33% do 99,99%. Podobnie chlorki, stanowiące najaktywniejszy wodny migrant. Natomiast krzemionka występująca w szczawach Ziemi Kłodzkiej tworzy głównie uwodnione drobiny złożone typu $H_4(SiO_4)_{aq}$, co stanowi typową postać występowania tego składnika w wodach podziemnych [9]. Według [5] składnik ten nie tworzy typowego roztworu jonowego ani też koloidalnego. Istotny wpływ na migrację wodną krzemionki posiada temperatura. W toku przeprowadzonej analizy zaobserwowano, że wraz ze wzrostem temperatury w badanych roztworach zwiększa się udział występowania drugiej formy złożonej krzemionki $H_3(SiO_4)^-$.

Stwierdzono wyraźne zróżnicowanie specjacji manganu w szczawach Ziemi Kłodzkiej. Zasadniczo w badanych roztworach dominuje postać prostego jonu Mn^{2+} (do 66,75%). Drugą podstawową formą jest związek kompleksowy z wodorowęglanami $MnHCO_3^+$ (do 58,8%). O formie występowania manganu w wodach podziemnych decydują głównie warunki środowiska Eh i pH [10]. Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że o formach rozpuszczonych składników szczaw decyduje głównie równowaga węglanowa.



Rys. 2. Procentowy udział zawartości form migracji żelaza w szczawach Ziemi Kłodzkiej jednostek: a – rowu Nysy Kłodzkiej i SE części niecki śródsudeckiej, b – metamorfiku Gór Bystrzyckich i Orlickich, c – synkliny Kudowy

Fig. 2. Forms of migration for iron in selected acidulous waters of Kłodzko area

Tabela 2. Udział procentowy dominujących form specjacji makroskładników występujących w szczawach Ziemi Kłodzkiej (liczby w tabeli podają zakres procentowy udziału)
 Table 2. The forms of migration of constituents dissolved in acidulous waters in the Kłodzko area

składnik	specjacje	rów górnej Nysy Kłodzkiej i SE części niecki śródsudeckiej	metamorfik Gór Bystrzyckich i Orlickich	synklina Kudowy
		typ szczaw HCO ₃ -Ca-Na	typ szczaw HCO ₃ -Ca-Mg	typ szczaw HCO ₃ -Na-Ca
C(4)	HCO ₃ ⁻	27,8–66,5	9,15–44,7	19,86–46,32
	H ₂ CO _{3aq}	31,5–82,97	52,88–90,63	51,61–77,7
Ca	Ca ²⁺	86,38–93,9	85,9–94,55	80,35–90,1
	CaHCO ₃ ⁺	2,43–12,8	4,66–12,31	7,05–14,68
	CaSO _{4aq}	0,71–3,65	0,79–2,63	0,78–6,06
Mg	Mg ²⁺	84,57–99,83	83,48–93,2	79,12–88,7
	MgHCO ₃ ⁺	2,94–14,67	1,79–14,84	8,28–15,76
	MgSO _{4aq}	0,68–3,32	0,67–2,71	0,73–6,53
K	K ⁺	99,8–99,9	99,83–100	99,53–99,76
Na	Na ⁺	98,8–99,67	98,9–99,4	98,33–99,21
	NaHCO _{3aq}	0,2–1,15	0,4–1,17	0,59–1,34
Cl	Cl ⁻	100	100	100
Si	H ₄ SiO _{4aq}	99,99–100	99,98 - 100	99,99–100
Mn	Mn ²⁺	42,27–61,68	38,72–66,75	39,16–49,49
	MnCO _{3aq}		0,12–7,83	0,57–1,99
	MnHCO ₃ ⁺	32,5–55,9	33,3–58,8	40,73–57,14
	MnSO _{4aq}	0,2–1,12	0,12–0,86	0,76–2,84
Fe	Fe ²⁺	0,23–40,11	2,38–38,17	25,8–38,03
	FeHCO _{3aq}	0,01–54,27	1,94–42,8	27,75–52,54
	Fe SO _{4aq}	0,2–0,54	0,21–0,68	1,14–2,27
	Fe (OH) ₂ ⁺	4,53–74,71	19,35–65,56	11,92–43,0
	Fe (OH) ₃ ⁰	2,5–24,74	1,3–29,8	0,48–1,16
S(6)	SO ₄ ²⁻	67,7–82,5	71,65 - 83,38	70,2–80,23

Żelazo w badanych roztworach wykazuje przywiązanie do występowania w formach złożonych. Migracja tego pierwiastka w wodach podziemnych jest procesem bardzo skomplikowanym i uzależnionym od wielu czynników, jak odczyn środowiska, warunki utleniająco-redukcyjne i ilość rozpuszczonego CO₂ [5]. W składzie szczaw Ziemi Kłodzkiej zaobserwowano zarówno obecność jonów żelazawych (Fe²⁺), jak i jonów żelazowych (Fe³⁺). Pierwszy występuje w formie jonu prostego Fe²⁺ (do 40,11%) oraz jako związek kompleksowy z wodorowęglanami

$\text{FeHCO}_{3\text{aq}}$ (do 54,27%). Natomiast żelazo trójwartościowe tworzy wyłącznie związki z wodorotlenkami, głównie $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ (do 74,71%) oraz jako $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ (do 29,8%). Zauważono jednocześnie, że udział procentowy poszczególnych form żelaza w badanych jednostkach występowania szczaw jest zróżnicowany. W celu dokładniejszego zobrazowania uzyskanych wyników dane przedstawiono na diagramach, które prezentuje rysunek 2.

4. PODSUMOWANIE

Z przedstawionej analizy specjacji wynika, że rozpuszczone makroskładniki szczaw Ziemi Kłodzkiej migrują w różnych formach. W badanych wodach występują równocześnie proste jony Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Cl^- , Na^+ , Cl^- , Mn^{2+} oraz jony złożone tworzące związki kompleksowe głównie z wodorowęglanami, węglanami i siarczanami. Powstawanie tego typu związków świadczy o silnym oddziaływaniu CO_2 na badane szczawy.

Podkreślić należy, że określenie form migracji rozpuszczonych składników szczaw Ziemi Kłodzkiej, wód które wykorzystywane są do celów leczniczych posiada ogromne znaczenie, gdyż poszczególne formy różnią się własnościami terapeutycznymi. Wykonana analiza form migracji wykazała złożoność przedstawionej problematyki. Ukazała również, że jest to bardzo ważny element wnioskowania hydrogeochemicznego.

LITERATURA

- [1] BALL J.W., NORDSTROM D.K., *WATEQ4F – User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters*, U.S. Geol. Surv. Open – File Rep. 1991, 91–183.
- [2] CIĘŻKOWSKI W., *Studium hydrogeochemii wód leczniczych Sudetów polskich*, Pr. Nauk. Inst. Geotechn. PWr, Seria: Monografie, Wrocław 1990.
- [3] DOBRZYŃSKI D., *Związki chemizmu skał wulkanicznych i wód podziemnych w okolicach Sokołowska*, Kwartalnik Geologiczny 30/1986, 91–100.
- [4] FISTEK J., *Szczawy Kotliny Kłodzkiej i Gór Bystrzyckich*, Biul. Geol. UW, t. 22, 1977, 62–111.
- [5] HEM J.D., *Study and Interpretation of the Chemical Characteristic of Natural Water*, Geol. Surv. Wat. Supp. Pap. 2254/1985.
- [6] KIEŁCZAWA B., *Wybrane zagadnienia chemizmu wód kredowego piętra wodonośnego rowu górnej Nysy Kłodzkiej. Współczesne problemy hydrogeologii*, Wrocław, 2001, 321–327.
- [7] KIEŁCZAWA B., WIKTOROWICZ B., *The use of WATEQ4F software in hydrogeochemical modeling of carbonated and containing carbon dioxide waters of Bystrzyca and Orlica Mountains (SW Poland)* [w:] 4th International Workshop Hard Rock Hydrogeology of the Bohemian Massif, Jugowice, 21–23 June 2006, 22–23.

- [8] KIEŁCZAWA B., WIKTOROWICZ B., *Model hydrogeochemiczny formowania się szczaw rejonu uskoku Pstrężna-Gorzanów* [w:] Hydrogeochemia '06 – X międzynarodowa Konferencja naukowa Aktualne problemy hydrogeochemii, 23–24. 06. 2006 Sosnowiec – Złoty Potok, 42–44.
- [9] MACIOSZCZYK A., DOBRZYŃSKI D., *Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych*, Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2002.
- [10] MAŁECKI J., *Rola strefy aeracji w kształtowaniu składu chemicznego płytkich wód podziemnych wybranych środowisk hydrogeochemicznych*, Biuletyn PIG 381, 1998.
- [11] RATAJCZAK T., WITCZAK S., *Mineralogia i hydrogeochemia żelaza w kolmatacji filtrów studziennych ujmujących wody czwartorzędowe*. Zesz. Nauk. AGH 88, Geol. 29, 1983.
- [12] WIKTOROWICZ B., *Wstępna ocena stanu równowagi hydrogeochemicznej szczaw Ziemi Kłodzkiej przy zastosowaniu modelowania geochemicznego*, Przegląd Geologiczny 52/2004, 1071–1075.
- [13] WIKTOROWICZ B., *Równowaga hydrogeochemiczna szczaw Ziemi Kłodzkiej*, Archiwum Wydziału Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii Politechniki Wrocławskiej (rozprawa doktorska, niepublikowana), Wrocław 2006.

THE FORMS OF MIGRATION OF CONSTITUENTS DISSOLVED IN ACIDULOUS WATERS IN THE KŁODZKO AREA

The paper presents the results of calculations of species of major and important minor elements in acidulous waters in the Kłodzko area. The hydrogeochemical model indicates possibility of formation of simple ionic forms, such as: Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Cl^- , Na^+ , Cl^- and complex ionic forms with bicarbonates, carbonates and sulphates. The process may be depend on pH, mineralization and occurs others ions and CO_2 . The modelling study has been carried out using of WATEQ4F.