

WYNIKI MODELOWANIA GEOCHEMICZNEGO WÓD PODZIEMNYCH SERII GIPSONOŚNEJ TRIASU GÓR DESHAT KORABI

RESULTS OF GEOCHEMICAL MODELLING OF GROUNDWATER IN THE GYPSIFEROUS TRIASSIC SERIES OF THE DESHAT KORABI MOUNTAINS

KRZYSZTOF JÓZWIAK¹, VIACZESLAW ANDREJCZUK², JACEK RÓŻKOWSKI²

Abstrakt. Badaniami hydrochemicznymi i modelowaniem geochemicznym objęto wody podziemne drenujące serię gipsów triasu w masywie Deshat Korabi (pogranicze Macedonii i Albanii), zbudowanym ze skał mezozoicznych. Badano wody źródeł termalnych w Dibra o typie hydrochemicznym wielojonowym, reprezentujące głębszy pośredni system krążenia oraz wody źródeł w Peshkopi typu SO₄–Ca, reprezentujące lokalny system krążenia. Celem modelowania było rozpoznanie możliwości wytrącania się gipsu i kalcytu w strefach drenażu wód w opisywanych systemach krążenia wód podziemnych. W ramach modelowania specyjnego przeanalizowano różnice w rozkładzie specjacji i wartościach wskaźnika SI w lokalnym i pośrednim systemie krążenia wód podziemnych, w obszarze występowania krasu gipsowego. Wykonano modele – odwrotny i wprost, w celu jakościowej oceny procesów kształtujących skład chemiczny wód w lokalnym systemie krążenia.

Słowa kluczowe: chemizm wód, gipsy, modelowanie geochemiczne, góry Deshat Korabi.

Abstract. The groundwater draining the Triassic gypsum series in the Deshat Korabi massif (at the border between Macedonia and Albania), composed of Mesozoic rocks, was subjected to hydrochemical research and geochemical modelling. The study focused on the waters of thermal springs in Dibra, which represent a multi-ion type and a deeper transitional flow system, and the waters of springs in Peshkopi, representing a SO₄–Ca type and a local flow system. The purpose of the modelling was to determine the possibility of precipitation of gypsum and calcite in the waters of the groundwater flow systems in drainage areas. The differences in the distribution of speciations and SI index values in local and transitional flow systems were analysed by speciation modelling in the area of gypsum karst occurrence. For the qualitative evaluation of the processes affecting the chemical composition of local waters of the flow system, inverse and forward models were made.

Key words: water chemistry, gypsum, geochemical modelling, Deshat Korabi Mountains.

WARUNKI PRZYRODNICZE W REJONIE MASYWU DESHAT KORABI

Obszarem badań jest fałdowo-uskokowy masyw Deshat Korabi, będący częścią Dynarydów, położony na pograniczu Albanii (okręg Peshkopi) i Macedonii (okręg Dibra) (fig. 1). Masyw, pełniący rolę wododziału o przebiegu południkowym i wysokości sięgającej 2300–2750 m n.p.m., jest drenowany od zachodu przez system wodonośny rzeki Drin, od wschodu przez system rzeki Radika. Masyw jest rozczłonko-

wany głębokimi dolinami i wąwozami erozyjnymi, najczęściej o założeniu tektonicznym, o orientacji prostopadłej do jego przebiegu. Poprzeczne doliny i wąwozy rozcinają serie sfałdowanych utworów o zróżnicowanej litologii, drenując związane z nimi poziomy wodonośne. Klimat obszaru jest podzwrotnikowy morski typu śródziemnomorskiego, na krańcach wschodnich kontynentalny. Średnia roczna temperatura

¹ Uniwersytet Warszawski, Wydział Geologii, al. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; e-mail: krzysztof.jozwiak@uw.edu.pl

² Uniwersytet Śląski, Wydział Nauk o Ziemi, ul. Będzińska 60, 41-200 Sosnowiec; e-mail: geo@wnoz.us.edu.pl, jacek.rozkowski@us.edu.pl

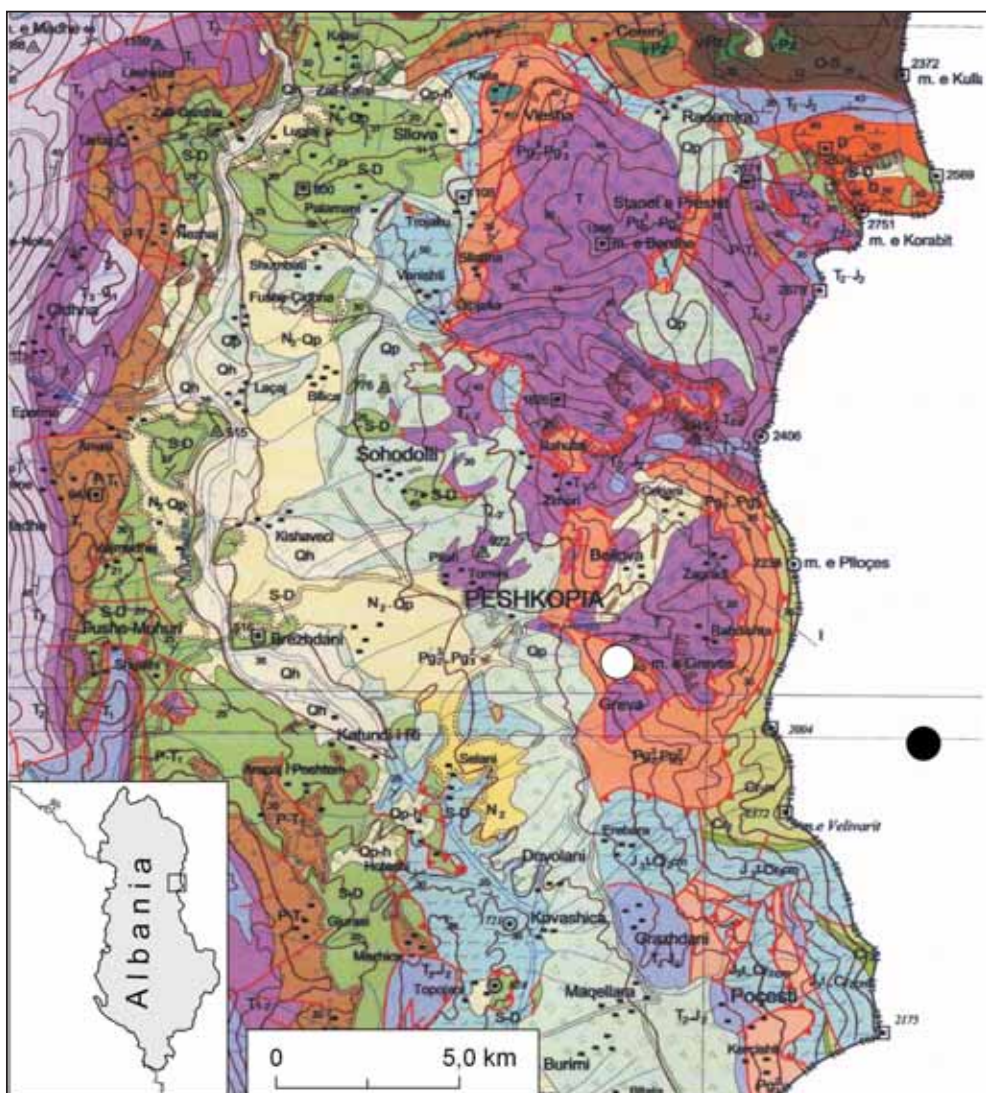


Fig. 1. Mapa geologiczna zachodniej części masywu Deshat Korabi (fragment Mapy geologicznej Albanii 1:200 000, 2002, Eftimi, red.)

Gipsońska seria triasowa jest zaznaczona w kolorze ciemnofioletowym (na wschód i północny wschód od Peshkopia). Lokalizacja badań: rejon Peshkopi – biały punkt, rejon Dibra – czarny punkt

Geological map of the western part of the Deshat Korabi massif (after Geological map of Albania 1:200 000, 2002, Eftimi, ed.)

The Triassic gypsum series is highlighted in deep purple colour (to the east and northeast of Peshkopia). Study area: Peshkopia region – white dot, Dibra region – black dot

powietrza wynosi zimą od 0 do -5°C , latem $15\text{--}20^{\circ}\text{C}$, roczna suma opadów sięga 1200–1500 mm (Pano, red., 1984). Specyfika geologiczna obszaru polega na lokalnym występowaniu w jego obrębie utworów ewaporatowych, a hydrogeologiczna – na zróżnicowanych warunkach krążenia wód związanych z zaangażowaniem tektonicznym górotworu. Czynniki te są przyczyną zróżnicowanej termiki wód (wody zwykłe i termalne) i składu chemicznego wód (zróżnicowana mineralizacja i typy hydrochemiczne) drenowanych źródłami.

W budowie geologicznej masywu przeważają terygeniczne osady mezozoiczne (trias–kreda). Skomplikowana ewolucja geologiczna obszaru determinuje jego złożoną tektonikę, mozaikowy charakter wychodni skalnych, z dużą ilością

kontaktów wzdłuż uskoków, obecność okien i czap tektonicznych, w których uwidoczniają się zarówno starsze utwory paleozoiczne, jak i młodsze utwory paleogeńskie (fig. 1).

Triasowa seria gipsów, o miąższości ponad 100 m, występuje po obu stronach masywu. W części macedońskiej (w odróżnieniu od albańskiej), ze względu na warunki tektoniczne, ma ona charakter wąskiej południkowej strefy uskokowej doliny Radika o długości kilkunastu kilometrów. Część osiowa masywu na południu obszaru jest zbudowana z terygenicznymi i węglanowymi utworami jury i kredy, dzieląc serię gipsośną na odizolowane fragmenty. Sporadycznie w części centralnej masywu odsłaniają się zmetamorfizowane utwory paleozoiczne (perm).

Warunki krążenia wód podziemnych w masywie Deshat Korabi są skomplikowane ze względu na zróżnicowanie litostratygraficzne utworów i złożoną tektonikę. Po stronie albańskiej (zachodniej), zgodnie z modelem allochtonicznym, gipsy występują w strefie tranzytowej przepływu grawitacyjnego wód powierzchniowych i podziemnych ze strefy zasilania, jaką są wyższe partie masywu, do strefy drenażu – doliny rzeki Drin i jej dopływów, w odpowiednio płytszym pośrednim

i lokalnych systemach krążenia (Eftimi, 2005, 2010; Eftimi i in., 1986; Hydrogeological map, 2002). Po stronie macedońskiej (wschodniej) gipsy występują w strefie tektonicznego rozłamu i są elementem głębszego pośredniego systemu krążenia i cyrkulacji ascenzyjnej, co dokumentują m.in. występowanie wód podziemnych w warunkach redukcyjnych, wysoka temperatura wód i wyższa mineralizacja wód.

WYNIKI BADAŃ CHEMIZMU WÓD PODZIEMNYCH

Badaniami hydrochemicznymi i mineralogicznymi objęto w październiku 2009 r. wody podziemne wypływające ze źródła w Dibra (Macedonia), reprezentujące głębszy pośredni system krążenia oraz wody źródeł w okolicach Peshkopi, zasilające dopływ rzeki Drin i reprezentujące lokalny system krążenia (Albania; fig. 1). Dokonano opróbowania wód wypływających z 3 źródeł oraz z ciek w Dipjak, odbierającego wodę z wyższych partii masywu, zbudowanych ze skał metamorficznych, terygenicznych oraz z pokrywowych utworów gipsowych. Badania terenowe obejmowały pomiary: PEW, temperatury wody, pH, Eh, zawartości O₂. Analizy chemiczne próbek wód wykonano w laboratoriach: Naukowo-Dydaktycznym Katedr Geograficznych Uniwersytetu Śląskiego oraz Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie (oznaczono 21 mikroskładników). Metodyka badań chemizmu wód w tych laboratoriach została opisana we wcześniejszych pracach autorów (Andrejczuk i in., 2009; Rózkowski i in., 2011).

W rejonie Peshkopi wody źródeł wykazują podwyższoną temperaturę ($t = 11,2\text{--}13,1^\circ\text{C}$), mineralizację 2,2–2,4 g/L (PEW 1900–2350 $\mu\text{S}/\text{cm}$), odczyn zbliżony do obojętnego (pH 6,67–7,32), typ SO₄–Ca. Stwierdzone stężenia makroskładników w wodach wynosiły (mg/L): Ca 614,0–636,0; Mg 1,2–22,8; Na 4,45–18,70; K 1,13–3,48; HCO₃ 180–207; SO₄ 1404–1492; Cl 5,0–26,0; NO₃ 6,2–7,8; H₂SiO₃ 6,2–8,8, a wybranych mikroskładników (w tym towarzyszących skałom siarczanowym) wynosiły: Sr 3,27–3,67; Ba 0,009; Br 0,018; J 0,02, Li 0,006–0,072 (tab. 1).

Pomierzone wartości Eh w wodach źródeł wynosiły 115–120 mV, zawartość O₂ około 8 mg/L. Wody termalne ($t = 47,5^\circ\text{C}$) źródła w Dibra, o mineralizacji 4,6 g/L (PEW 5100 $\mu\text{S}/\text{cm}$), są typu wielojonowego SO₄–HCO₃–Cl–Ca–Na–(Mg), o odczynie słabo kwaśnym (pH 5,96), reprezentują warunki zbliżone do redukcyjnych (Eh 14 mV). Stężenia makroskładników i krzemionki w wodzie, a także mikroskładników, były zdecydowanie wyższe i wynosiły (mg/L): Ca 828,0; Mg 138,0; Na 328,00; K 40,20; HCO₃ 1037; SO₄ 1765; Cl 489,0; H₂SiO₃ 39,6; Sr 18,38; Ba 0,035; Br 2,74; J 0,712, Li 1,749 (tab. 1). Zawartość O₂ w wodzie była niska i wynosiła 0,9 mg/L. Interpretacja wskaźników hydrochemicznych: 1/ $r\text{Ca}/r(\text{Ca}+\text{SO}_4)$, 2/ $r(\text{Ca}+\text{Mg})/r\text{SO}_4$, 3/ $r\text{Ca}/r(\text{Ca}+\text{HCO}_3)$

Tabela 1
Chemizm wód podziemnych drenujących triasową serię gipsońską w rejonie masywu Deshat Korabi

Chemical composition of water draining the Triassic gypsum series in the Deshat Korabi massif

Numer porządkowy	1	2	3	4
Lokalizacja	źródło w Dibra	ciek w Dipjak	źródło Conri	źródło poniżej Conri
Data	01.10.2009	02.10.2009	02.10.2009	02.10.2009
Stężenia składników w wodzie [mg/L]				
Ca ²⁺	828,0	474,0	614,0	636,0
Mg ²⁺	138,0	0,0	1,2	22,8
Na ⁺	328,00	2,20	4,45	18,70
K ⁺	40,20	0,71	1,13	3,48
Sr	18,38	–	3,67	3,27
Ba	0,035	–	0,009	0,009
Zn	0,158	–	0,068	0,073
Li	1,749	–	0,006	0,072
Cl	489,0	7,6	5,0	26,0
Br	2,74	–	0,018	–
J	0,712	–	0,02	–
HCO ₃	1037	153	180	207
SO ₄	1765	902	1404	1492
NO ₃	0,43	0,80	7,8	6,2
H ₂ SiO ₃	39,6	4,4	6,2	8,8
Mineralizacja ogólna [mg/L]	4626	1540	2218	2413

dowodzi, że jedynie w rejonie Peshkopi w płytszym systemie krążenia mogą zachodzić procesy rozpuszczania skał siarczanowych (1/ 0,51; 2/ 1,05–1,07; 3/ 0,90–0,91; w rejonie Dibra 1/ 0,53; 2/ 1,44; 3/ 0,71).

WYNIKI MODELOWANIA GEOCHEMICZNEGO

Celem modelowania było rozpoznanie możliwości wytrącania się gipsu i kalcytu w strefach drenażu wód w systemie lokalnego (rejon Peshkopi) i głębszego pośredniego (rejon Dibra) krążenia. Przeanalizowano różnice w rozkładzie specjacji i wartościach wskaźnika SI w lokalnym i głębszym pośrednim systemie krążenia wód podziemnych w obszarze występowania krasu gipsowego. Wykonano modele – odwrotny i wprost w celu jakościowej oceny procesów kształtujących skład chemiczny wód. Modele te wykonano dla niewielkiego odcinka przepływu (o długości ok. 150 m) pomiędzy źródłem Conri i źródłem leżącym niżej (pkt. 3 i 4; [tab. 1](#)).

Założono, że badany system hydrogeologiczny należy do układów naturalnych. W związku z tym różnice w stosunkach pomiędzy specjacjami i wartościami wskaźnika SI będą efektem przynależności punktu do systemu krążenia. W związku z takim założeniem istotne zmiany procentowego udziału specjacji mogłyby wskazywać m.in. na zmiany w systemie hydrogeologicznym (mieszanie się wód w systemach pośrednich z wodami z utworów węglanowych lub metamorficznych).

W ramach modelowania specjacyjnego przeanalizowano rozkład stężenia molowego oznaczonych pierwiastków rozpuszczonych w wodzie ([tab. 2](#)) oraz oceniono zdolność rozpuszczania skał serii gipsonośnej. Jako miarę zdolności wód do rozpuszczania skał, przyjęto wskaźnik nasycenia wód względem faz mineralnych tworzących szkielet skalny (SI). Triasowa seria gipsonośna składa się w dominującej części z gipsu. Domieszkami są: kwarc, celestyn, kalcyt, dolomit, sporadycznie bassanit i skalenie.

Do modelowania wykorzystano wyniki analiz chemicznych wód z października 2009 r. Obliczenia hydrogeochemiczne wykonano przy pomocy programu PHREEQCI ver. 2.17. z wykorzystaniem bazy danych wateq.dat.

W pracy przyjęto standardowe pojęcie granic wskaźnika nasycenia. Granice stanu równowagi ($SI = 0$) wynoszą $\pm 5\%$

$\log k$ danej reakcji. Wartości dodatnie, większe od wartości $+5\% \log k$, świadczą o potencjalnych możliwościach do wytrącania (ewentualnie neutralnym zachowaniu minerału względem wód podziemnych). Wartości ujemne, mniejsze od $5\% \log k$, świadczą o warunkach, w których może zachodzić rozpuszczanie minerału.

Z racji wykształcenia litologicznego utworów większość specjacji wapnia, siarki i węgla występuje w formie związków nieorganicznych ([tab. 2](#)).

Wyniki modelowania specjacyjnego. Analiza porównawcza punktów wykazuje, że w cieku w Dipjak wśród form węgla zdecydowanie dominuje forma HCO_3^- (do 91%). Zawartość tej specjacji w wodach lokalnego systemu przepływu maleje (65–86%), a w systemie głębszego pośredniego przepływu wynosi zaledwie 36%. Tym samym wyraźnie zaznacza się spadek udziału i stężeń form węglanowych

Tabela 2

Udział procentowy głównych specjacji w badanych wodach
Percentage contribution of major speciations in the tested waters

Pierwiastek	Dominujące specjacje	Źródło w Dibra 1	Ciek w Dipjak 2	Źródło Conri 3	Źródło poniżej Conri 4
C	H_2CO_3	59,8	1,6	9,6	31,2
	HCO_3^-	35,8	91,0	85,5	64,9
S	SO_4^{2-}	54,8	69,4	68,9	67,5
	CaSO_4	30,8	30,5	30,9	30,5
Ca	Ca^{2+}	69,7	74,4	69,6	69,3
	CaSO_4	27,4	24,3	29,4	29,9
Mg	Mg^{2+}	58,5	0,0	70,7	69,7
	MgSO_4	39,3	0,0	28,3	29,4

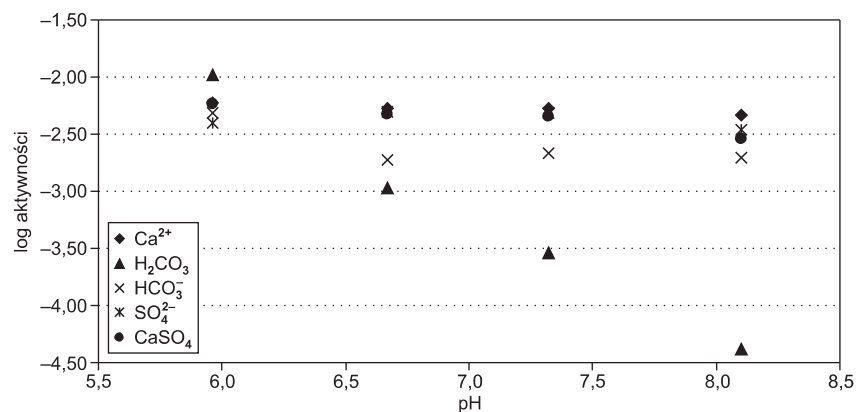


Fig. 2. Aktywność wybranych form vs. pH

Activity of selected forms versus pH

Tabela 3**Wartości wskaźnika SI dla wybranych faz mineralnych i gazowych**

Values of SI index for selected mineral and gas phases

Minerały	SI				5% log <i>k</i>	Wzór
	1	2	3	4		
Anhydryt	-0,10	-0,46	-0,25	-0,23	0,30	CaSO ₄
Baryt	0,04	-	0,07	0,03	0,50	BaSO ₄
Kalcyt	-0,12	1,04	0,31	-0,36	0,30	CaCO ₃
Dwutlenek węgla	-0,29	-3,06	-2,25	-1,66	1,71	CO ₂
Gips	-0,01	-0,21	0,01	0,02	0,05	CaSO ₄ ·2H ₂ O
Halit	-5,55	-9,39	-9,28	-7,95	7,68	NaCl
Kwarc	0,39	-0,10	0,10	0,22	0,93	SiO ₂
Krzemionka amorficzna	-0,74	-1,44	-1,26	-1,13	0,44	SiO ₂
Stroncjanit	-1,41	-	-1,37	-2,12	0,46	SrCO ₃

wraz z głębokością krążenia. Główne specjacje siarki – SO₄²⁻ oraz CaSO₄ w niewielkim stopniu odwzorują położenie punktu badawczego w systemie krążenia. Wiąże się to z dominacją siarczanów w składzie chemicznym wód. Przykładowo zawartość CaSO₄ waha się w zakresie 30,5–30,9%. Dobrym wskaźnikiem głębokości krążenia w warunkach naturalnych wydaje się być forma MgSO₄, której zawartość w coraz głębszych systemach wykazuje trend wzrostowy – od 0% w wodach powierzchniowych, maksymalnie 29,4% w wodach systemu lokalnego, do 39,3% w systemie głębszym pośrednim. Powyższe różnice są charakterystyczne dla naturalnych systemów wodonośnych krasu gipsowego (Rózkowski i in., 2011). Odczyn wody jest głównym czynnikiem warunkującym koncentrację wapnia i węgla nieorganicznego w wodzie (fig. 2).

Wody w systemie lokalnym oraz głębszym pośrednim znajdują się w równowadze z gipsem – minerałem dominującym w szkielecie skalnym (tab. 3). Wody systemu lokalnego są w zróżnicowanym stopniu nasycone względem kalcytu, przeważnie w stanie bliskim równowagi węglanowej. Wody tego systemu, cyrkulując na południe od części masywu z udziałem skał węglanowych, mogą jednak w nieznacznym stopniu rozpuszczać dany minerał. Wody systemu głębszego pośredniego znajdują się w równowadze z kalcytem. W związku z tym w strefach wypływów istnieje potencjalna możliwość pojawiania się wtórnych naskorupień węglanowych i gipsowych, co obserwowano poniżej wypływu ze źródła w Dibra.

Modelowanie odwrotne miało na celu określenie ilości moli faz mineralnych i gazowych transferowanych pomiędzy dwoma punktami, leżącymi wzdłuż linii prądu. Za linię prądu przyjęto przepływ wód pomiędzy źródłami – Conri i leżącym poniżej (pkt. 3 i 4; tab. 1). Do wykonanych obliczeń przyjęto zestaw faz mineralnych zidentyfikowanych

w badaniach terenowych. W obliczeniach brano również pod uwagę fazy amorficzne, gazy – tlen, dwutlenek węgla, azot oraz procesy wymiany jonowej. W skonstruowanych modelach przyjmowano pewne wymuszenia na programie. Wymuszenia te dotyczyły możliwości rozpuszczania i wytrącania niektórych minerałów i były oparte na wynikach analizy specjacyjnej. Minerały pierwotne, np. skalenie (albit, anortyt) oraz kwarc, mogły się jedynie rozpuszczać. Przyjęto robocze założenie, że procesami kształtującymi skład chemiczny wód w analizowanym systemie krążenia są: wymiana jonowa, efekty zmian temperatury, rozpuszczanie i wytrącanie minerałów, obecność faz gazowych, zachodzenie procesów redoks, mieszanie się wód (w modelach nie uwzględnione z powodu zbyt małej ilości danych).

W efekcie obliczeń uzyskano 10 modeli odwrotnych (z opcją *minimal*). Spośród nich odrzucono 8, z uwagi na: (1) nierealne ilości rozpuszczania lub wytrącania minerałów oraz (2) zbyt duże wartości tzw. *residuals*. Pozostałe modele są dość zbliżone i wskazują na stosunkową jednorodność środowiska (tab. 4).

Interpretacja. Obydwa modele jednoznacznie wskazują na rozpuszczanie w wodach lokalnego systemu krążenia niewielkich ilości gipsu. Z uwagi na obecność dwutlenku węgla prawdziwszy wydaje się być model 1, w którym w obecności atmosferycznego CO₂ zachodzi wytrącanie kalcytu. W efekcie rozkładu skał w środowisku powstają niewielkie ilości minerałów ilastych (kaolinitu). Wymiana jonowa ma tu pewne znaczenie ze względu na występowanie w residuum ma-

Tabela 4**Obliczone modele geochemiczne (z uwzględnieniem minimalnej liczby faz)**

The calculated geochemical models (including the minimum number of phases)

Minerały	Model 1	Model 2
	Transfer moli	Transfer moli
Gips	1,290 · 10 ⁻³	1,287 · 10 ⁻³
Halit	5,940 · 10 ⁻⁴	5,938 · 10 ⁻⁴
Kalcyt	-2,060 · 10 ⁻⁴	5,182 · 10 ⁻⁴
Kaolinit	-1,860 · 10 ⁻⁵	7,054 · 10 ⁻⁴
Dwutlenek węgla	7,240 · 10 ⁻⁴	-
Tlen	-1,200 · 10 ⁻⁴	-1,201 · 10 ⁻⁴
Azot	-5,310 · 10 ⁻⁵	-5,306 · 10 ⁻⁵
Albit	2,690 · 10 ⁻⁵	-1,022 · 10 ⁻³
Celestyn	-4,570 · 10 ⁻⁶	-4,566 · 10 ⁻⁶
KX	6,030 · 10 ⁻⁵	6,025 · 10 ⁻⁵
CaX2	-9,210 · 10 ⁻⁴	-1,251 · 10 ⁻³
MgX2	8,910 · 10 ⁻⁴	8,906 · 10 ⁻⁴
NaX	-	6,614 · 10 ⁻⁴
Krzemionka amorficzna	-	1,301 · 10 ⁻³

Tabela 5

Porównanie składu chemicznego wody w źródle poniżej Conti
Results of comparing the chemical composition of water in spring below Conti

Rodzaj oznaczenia	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	HSO ₄ ²⁻	SiO ₂
	[-]	[mol/L]							
Analityka	6,67	1,59 · 10 ⁻²	9,40 · 10 ⁻⁴	8,92 · 10 ⁻⁵	8,15 · 10 ⁻⁴	3,40 · 10 ⁻³	7,35 · 10 ⁻⁴	1,56 · 10 ⁻²	1,13 · 10 ⁻⁴
Modelowanie	6,59	1,50 · 10 ⁻²	9,00 · 10 ⁻⁴	9,11 · 10 ⁻⁵	8,36 · 10 ⁻⁴	3,11 · 10 ⁻³	7,04 · 10 ⁻⁴	1,90 · 10 ⁻²	1,68 · 10 ⁻⁴

sywu gipsowego głównie minerałów ilastych, kwarcu. Biorąc pod uwagę wyniki modelu odwrotnego, można potwierdzić założenie robocze, że skład chemiczny wód lokalnego systemu krążenia jest kształtowany głównie przez procesy rozpuszczania i wytrącania minerałów oraz obecność faz gazowych.

Model wprost. Celem prowadzonych obliczeń było sprawdzenie założeń identyfikacji procesów zachodzących

w środowisku geologicznym pomiędzy roztworem wodnym a fazami mineralnymi i gazowymi na odcinku między pkt. 3 i 4 (tab. 1). W tym celu wzięto skład chemiczny wody z pkt. 3 i wymuszono zrównoważenie go ze wskaźnikami SI wód w pkt. 4. Oceny ilościowej dokonano na podstawie założenia istnienia quasi-równowagowego stanu pola hydrogeochemicznego. Uzyskana zgodność przekraczała 95% (tab. 5).

WNIOSKI

Badany system hydrogeologiczny serii gipsonośnej triasu masywu Deshat Korabi należy do układów naturalnych, w nieznacznym stopniu przekształconych antropogenicznie. Zaobserwowano prawidłowości w rozkładzie głównych specjacji w systemach lokalnego i głębszego pośredniego krążenia wód podziemnych, charakterystyczne dla naturalnych systemów wodonośnych krasu gipsowego.

W wodach powierzchniowych wśród form węgla dominuje forma HCO₃⁻ (do 91%). Wraz z głębokością krążenia jej zawartość znacznie spada – do 36% w systemie głębszym pośrednim. W jej miejsce pojawia się forma kwasu węglowego. Zawartość specjacji siarki (SO₄²⁻, CaSO₄) praktycznie nie zależy od systemu krążenia. Wynika to ze względnie wysokich stężeń siarczanów w wodach, będących głównym anionem w składzie chemicznym badanych wód. Cechą charakterystyczną jest pojawianie się w coraz większym stężeniu w wodach głębszych systemów wodonośnych formy MgSO₄ (od 0 w wodach powierzchniowych, maksymalnie 29,4 w wodach systemu lokalnego, do 39,3% w systemie głębszym pośrednim).

Wody w lokalnym systemie krążenia znajdują się przeważnie w stanie równowagi z gipsem. Są one w zróżnicowanym stopniu nasycone względem kalcytu, przeważnie w stanie bliskim równowagi węglanowej. Wody systemu głębsze-

go pośredniego znajdują się w równowadze z gipsem i kalcytem. W związku z tym w strefach wypływów istnieje możliwość pojawiania się wtórnych naskorupień węglanowych i gipsowych. Wody badanych systemów, ze względu na wykształcenie litologiczne skał, są więc na ogół nasycone składnikami mineralnymi, stąd nawet niewielkie zmiany stężeń, m.in. dwutlenku węgla, powodują wytrącanie się minerałów z grup siarczanów i węglanów.

Wykonane modele odwrotne potwierdzają niewielkie możliwości migrujących wód do rozpuszczania gipsu oraz wytrącania kalcytu. Na podstawie wyników modelu odwrotnego można potwierdzić, że skład chemiczny wód lokalnego systemu krążenia jest kształtowany głównie przez procesy rozpuszczania i wytrącania minerałów oraz obecność faz gazowych. Wyniki modelowania wprost, w bardzo dużym stopniu, potwierdzają wyniki uzyskane w modelowaniu odwrotnym. Pewną rolę może odgrywać także wymiana jonowa ze względu na występowanie w residuum masywu gipsowego głównie minerałów ilastych.

Podziękowania. Autorzy składają serdeczne podziękowania Panu Profesorowi Romeo Eftimi za wspólny rekonesans hydrogeologiczny w obszary krasowe północnej Albanii i owocne dyskusje naukowe.

LITERATURA

- ANDREJCZUK V., JÓŹWIAK K., RÓŹKOWSKI J., 2009 — Kształtowanie się chemizmu wód gipsowej jaskini Zołuszka (Ukraina, Mołdawia). *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **436**, Hydrogeologia, IX/1: 9–16.
- EFTIMI R., 2005 — Hydrochemical characteristics of some lithologically different karst massifs of Albania. *W: Water Resources & Environment Problems in Karst – Cvijic* (red. Z. Stevanovic, P. Milanović). Wyd. Beograd University, Beograd–Kotor: 499–504.
- EFTIMI R., 2010 — Hydrogeological characteristics of Albania AQUAmundi: 079–092.
- EFTIMI R., TAFILAJ I., BISHA G., HABILAJ L., 1986 — Hydrogeological map of Albania, scale 1 : 200 000. *Bul. Shk. Gjeol.*, **4**: 133–148 [po albańsku].
- HYDROGEOLOGICAL MAP of PSR of Albania, 2002 (red. R. Eftimi). 1:200 000. Ministry of Industry and Mining, Albanian Hydrogeological Service, Tirana.
- MAPA GEOLOGICZNA ALBANI (Sherbimi Gjeologjik Shqiptar), 2004 (red. S. Kosti), 1:220 000. Albpetroli. Universiteti Politeknik i Tiranes, Albania, Tirana.
- PANO N. (red.), 1984 — Hydrology of Albania. Institute of Hydro-meteorology, Tirana [po albańsku].
- RÓŹKOWSKI J., JÓŹWIAK K., ANDREJCZUK V., 2011 — Chemizm wód podziemnych serii gipsoonej badenu w północnej części zapadliska przedkarpackiego. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **445**, Hydrogeologia, XII/2: 573–582.

SUMMARY

Hydrogeological reconnaissance in the areas of gypsum and carbonate karst of northern Albania was carried out in October, 2009. The hydrochemical research of groundwater draining the series of Triassic gypsum was conducted in the Deshat Korabi massif (at the border between Macedonia and Albania) composed of Mesozoic rocks. On the Albanian side, the gypsum is in a shallower transitional flow system, in the zone of gravity flow from the recharge area (the higher parts of the massif) to the drainage area – the Drin River valley. On the Macedonian side, the gypsum is in a deeper transitional, ascending flow system, and occurs in a tectonic rift zone of the Radhika valley. Spring waters in the region of Peshkopi (Albania) recharges a tributary of the Drin River and represents a local groundwater circulation system. These springs are characterized by a temperature of $t = 11.2\text{--}13.1^\circ\text{C}$, mineralization of $2.2\text{--}2.4\text{ g/dm}^3$, pH of $6.67\text{--}7.32$ and a Ca–SO₄ water type. Thermal spring waters ($t = 47.5^\circ\text{C}$) in Dibre (Macedonia) are characterized by mineralization of 4.6 g/dm^3 , pH of 5.96 , and a water type of SO₄–HCO₃–Cl–Ca–Na–(Mg). The purpose of the modelling was to determine the possibility of precipitation of gypsum and calcite in the waters of the groundwater flow systems in drainage areas. The differences in the distribution of speciation and SI index values of the circulatory system were

analysed in the area of gypsum karst occurrence. For the qualitative evaluation of the processes affecting the chemical composition of the local circulatory system waters, inverse and forward models were made. These models were made for a section of about 150 m long flow between the Conri spring and the spring located down flow. Some regularities characteristic of natural gypsum karst aquifer systems were observed in the distribution of major speciations in the groundwater circulation systems (e.g. with the depth of circulation there is a decrease in the speciation of HCO₃ against the H₂CO₃ and a decrease in the speciation of Mg²⁺ against MgSO₄). The local flow system waters are in equilibrium with gypsum; saturation index for calcite is variable and potential dissolution is observed in the central part of the gypsum massif. The deeper transitional flow system waters are in equilibrium with gypsum and calcite. Therefore, in the outflow zones there is a possibility of occurrence of secondary carbonate and gypsum incrustations. The low capability of dissolution of gypsum and precipitation of calcite by the migrant waters in the local flow system was confirmed by inverse modelling. Ion exchange processes show a relatively high participation because the rock waste contains kaolinite and other clay minerals.

